Über

die Polymeren des Cumarons

und

seiner Homologen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Curt v. Finckh

aus Hannover.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Privatdocent Dr. **Stoermer.**

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Allgemeiner Teil.

Bei den von R. Stoermer[1] im Verein mit den Herren Giesecke[2], Schröder[3] und Schmidt[4] ausgeführten Synthesen einer ganzen Reihe homologer Cumarone aus den entsprechenden Phenoxylacetalen vermittelst Chlorzink und Eisessig war stets das Hauptprodukt der Reaktion eine Masse harziger bis spröder, bald mehr oder weniger dunkel gefärbter Produkte, die von den betreffenden Herren als Polymere der entsprechenden Cumarone angesehen, jedoch nicht näher untersucht worden waren. Diese gleichen unerwünschten Produkte traten auch bei den später zu beschreibenden verschiedenen Condensationen vermittelst schmelzender Oxalsäure auf und waren auf keine Weise zu vermeiden. Gelegentlich der Darstellung des 3-4-6 Trimethylcumarons gelang es mir nun, aus diesen harzigen Nebenprodukten einen wohl charakterisierten und krystallisierten Körper zu erhalten, der sich bei näherer Untersuchung als ein Polymeres des Trimethylcumarons erwies, und zwar von dreifacher Moleculargrösse.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Stoermer versuchte ich nun bei einer ganzen Reihe homologer Cumarone die Obigem entsprechenden Polymeren zu erhalten, und wenn

[1] B. 30, 1700.
[2] Diss. Rostock 1897.
[3] Diss. Rostock 1898.
[4] Diss. Rostock 1898.

es mir auch nicht gelang, zu oben erwähntem Körper ein Analogon zu bekommen, so glaube ich doch in die Kenntniss der genannten polymeren Cumarone einiges Licht gebracht zu haben. Es seien hier kurz die hauptsächlichsten Thatsachen aufgezählt. Es bildet sich bei der Condensation des Phenoxylacetals und dessen höheren Homologen, einerlei ob dies mit Chlorzink und Eisessig, schmelzender Oxalsäure, konzentrierter Schwefelsäure oder auch konzentrierter Salzsäure, die, wie erwähnt sein mag, ebenfalls wenn auch unvollkommen condensierend einwirkt, stets ein, wenn auch zuweilen erst auf umständliche Weise leidlich rein zu erhaltendes Polymeres. Diese Polymeren haben unter einander die grössten Aehnlichkeiten. Alle bestehen sie aus dem 6fachen Molekül des zugehörigen monomeren Cumarons, keins von ihnen ist krystallisiert, alle aber haben sie unter dem Mikroskop ein später ausführlicher zu beschreibendes Aussehen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind annähernd die gleichen, ebenso haben sie insgesamt keinen klaren Schmelzpunkt, zersetzen sich aber bei ziemlich der gleichen Temperatur und endlich haben sie sämtlich die wichtige Eigenschaft, bei ihrer trockenen Destillation die monomere Verbindung zurückzuliefern. Eine vorläufig noch nicht aufgeklärte Sonderstellung nimmt das 3-4-6 Trimethylcumaron ein, das neben dem den anderen Homologen entsprechenden Polymeren noch das eingangs erwähnte krystallisierte, aber nur 3fach molekulare Produkt liefert. Auch erhielt ich bisweilen noch nebenbei, so vor allem beim Cumaron selbst, anscheinend noch höher molekulare Produkte, die in allen Lösungsmitteln sich als völlig unlöslich erwiesen, sich jedoch dadurch, dass sie bei der trockenen Destillation die monomere Verbindung zurücklieferten, ebenfalls als Polymere kennzeichneten.

Schon Fittig und Ebert[1] erwähnen vom Cumaron,

[1] Ann. 226, 354.

dass es mit concentrierten Mineralsäuren verharze, und Krämer und Spilker[1], die das Cumaron zuerst aus dem Steinkohlentheer isolierten und es eingehender untersuchten, wiesen nach, dass das erwähnte Harz ein Polymeres des Cumarons sei, dessen Molekulargrösse sie jedoch nicht feststellten. Wie das Cumaron selbst, so werden auch dessen Homologen durch concentrierte Schwefelsäure polymerisiert. Sind nun die so erhaltenen Polymeren die gleichen wie die schon erwähnten, durch die verschiedenen Condensationsmittel erhaltenen? Auf Grund der Thatsachen kann ich dies mit Nein beantworten.

Diese sind kurz folgende:

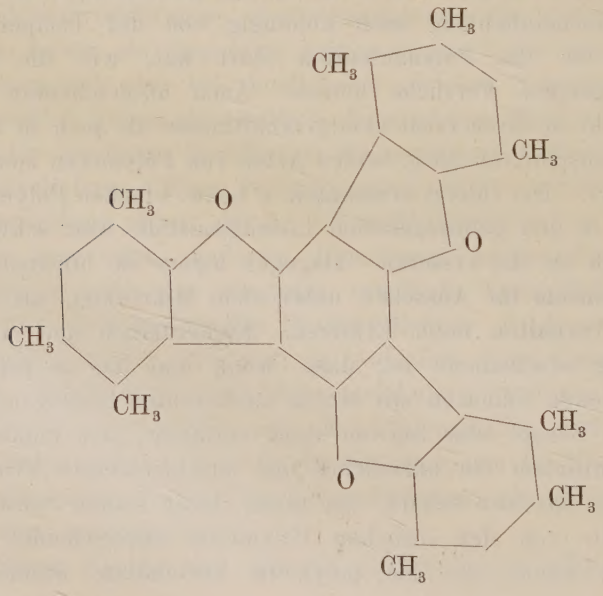
Es bildet sich aus den verschiedenen Cumaronen vermittelst Schwefelsäure stets im wesentlichen ein einheitliches Produkt, das jedoch entweder das 4- oder das 8fache Molekül besitzt. Und zwar ist die Molekulargrösse aller Wahrscheinlichkeit nach abhängig von der Temperatur, bei der die Polymerisation statt hat, wie die diesbezüglichen Versuche lehren. Auch unterscheiden sich sowohl in ihren Löslichkeitsverhältnissen als auch in ihren Fusionspunkten diese beiden Arten von Polymeren ziemlich scharf. Die zuletzt erwähnten 4- bezw. 8fachen Polymeren sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weit schwerer löslich als die ersteren. Dagegen haben sie hinwiederum gemeinsam ihr Aussehen unter dem Mikroskop, als auch ihr Verhalten beim Erhitzen. Eigentümlich und widersinnig erscheinend ist, dass, wenn man das zu polymerisierende Cumaron mit einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Ligroin stark verdünnt, sich immer im wesentlichen ein unlösliches und unschmelzbares Produkt bildet, das sich scharf, vor allem durch seinen Schwefelgehalt, von den löslichen Polymeren unterscheidet und selbst kaum als eine polymere Verbindung bezeichnet

[1] Ber. 23, 81 u. f.

werden kann. Die Thatsache der Bildung dieser zweiten Körper beim Behandeln des Cumarons mit Schwefelsäure führen schon Krämer und Spilker[1] an, doch glauben sie die Sache auf die Anwendung von grösseren Mengen Schwefelsäure zurückführen zu dürfen, was ich nicht bestätigt fand.

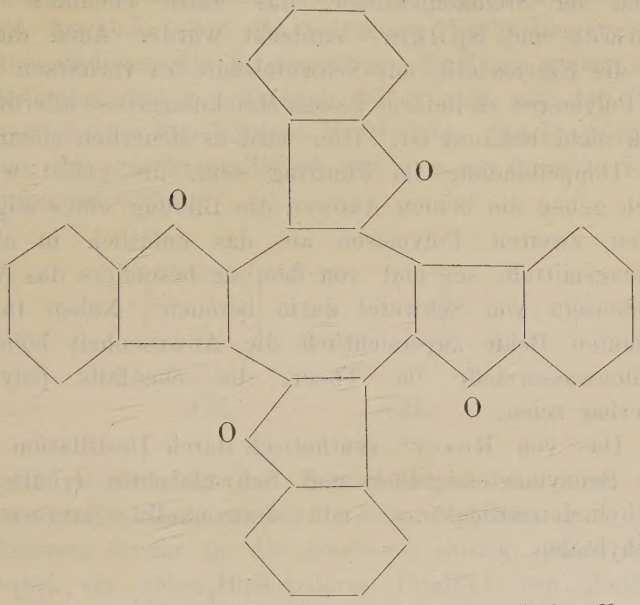
Die gewissermassen eine Theorie vorstellende Thatsache, dass nämlich die fertig gebildeten Cumarone sich ganz anders verhalten, als wenn sie sich quasi in statu nascendi befinden, findet eine Unterstützung darin, dass sowohl schmelzende Oxalsäure, wie auch Chlorzink plus Eisessig in keiner Weise auf fertige Cumarone einwirken.

Ueber den inneren Bau der Moleküle lässt sich wohl die Annahme aussprechen, dass unter Lösung der Doppelbindung des Furankerns sich neue Ringe bilden. Es würde dann z. B. das erwähnte 3fach molekulare Polymere des 3-4-6 Trimethylcumarons folgendes Bild liefern:

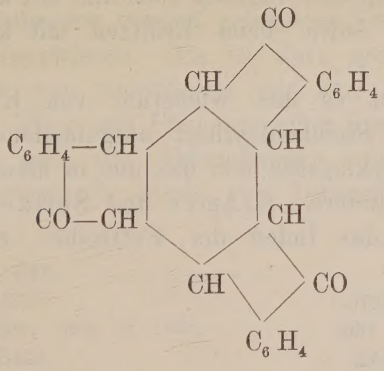


[1] Ber. 23, 81.

während das 4fache Polymere des Cumarons so aussehen würde:



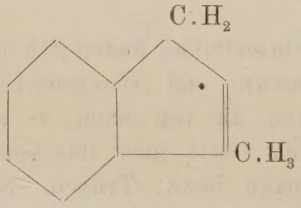
Analoge Formelbilder finden sich in den Abhandlungen von Liebermann und Bergami[1] über die γ- und δ-Isatropasäuren, die von ihnen α- und β-Truxillsäuren genannt werden sowie über das von diesen Säuren sich ableitende Truxon bezw. Truxen. So nehmen sie zum Beispiel für das Truxon folgende Formel an:



[1] Ber. 22, 782; Ber. 23, 317.

Neben dem Cumaron findet sich bekanntlich auch das Inden im Steinkohlentheer, das darin ebenfalls von Krämer und Spilker[1] entdeckt wurde. Auch dieses hat die Eigenschaft, mit Schwefelsäure zu verharzen und ein Polymeres zu liefern, dessen Molekulargrösse allerdings noch nicht bekannt ist. Hier wird es sicherlich ebenfalls die Doppelbindung im Fünfring sein, die gelöst wird. Auch geben die beiden Autoren die Bildung eines angeblichen zweiten Polymeren an, das unlöslich in allen Lösungsmitteln sei und von dem sie besonders das Vorhandensein von Schwefel darin betonen. Neben Inden vermuten Beide zuversichtlich die Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe im Theer, die ebenfalls polymerisierbar seien.

Das von Roser[2] synthetisch durch Destillation der aus Benzylacetessigäther und Schwefelsäure erhaltenen Methylindencarbonsäure mit Natronkalk dargestellte Methylinden



verharzt nach dessen Angaben ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure.

Weiter ist es das wiederum von Krämer und Spilker[3] im Steinkohlentheer aufgefundene, von ihnen so genannte Cyklopentadien, das uns in mancher Hinsicht ein Analogon liefert. Krämer und Spilker bezeichnen es auch als das Inden der Fettreihe. Schon vorher

[1] Ber. 23, 3276.
[2] Ann. 247, 160.
[3] Ber. 29, 552.

machte Roscoe[1] in einer Abhandlung: „Notiz über die freiwillige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffe“, einige Angaben über die polymeren Verbindungen des Cyklopentadiens, die Krämer und Spilker weiter vervollkommnet haben. Danach bildet sich mit der Zeit von selbst eine dimolekulare Verbindung, das Dicyclopentadien, das gut krystallisiert und dem sie folgende Konstitution zuerteilen.

Die Bestätigung der Formel haben sie durch die Molekularrefraktion erbracht. Beim Erhitzen geht die Verbindung wieder in die monomere zurück, wobei aber nebenbei ein höher molekulares Produkt von „butterartiger“ Beschaffenheit gebildet wird.

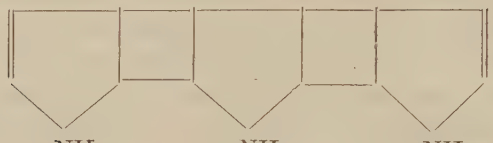
Dass das Styrol ein Distyrol, sowie vor allem das Metastyrol bildet, ist bekannt. Beide lassen sich in Styrol zurückverwandeln.

Schliesslich sei noch auf eine Abhandlung von Eugen Lellmann[2] „Ueber die Polymerisation von Verbindungen, welche unter einander doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten,“ hingewiesen. Es ist dort speziell von der Polymerisation von Substanzen mit dem Atomkomplex: $-CH=CH-NH-$ als Elemente eines Ringes die Rede. Hierzu siehe auch die Abhandlungen von Dennstedt und Zimmermann[3], sowie von Dennstedt[4] allein.

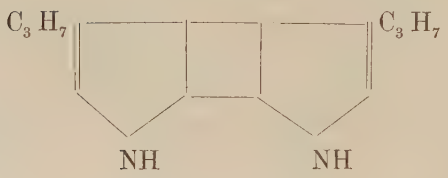
---

[1] Ann. 232, 348.
[2] Ber. 22, 1337.
[3] Ber. 20, 856. Ber. 21, 1478.
[4] Ber. 21, 3429.

Pyrrol und Isopropylpyrrol liefern mit Salzsäuregas ein drei- resp. zweifaches Polymeres.



Tripyrrol.



Diisopropylpyrrol.

Bemerkenswert ist eine sich hier[1] findende Notiz, dass die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe die Lösung der dopppelten Bindung erschwere, eine Thatsache, die ich bei dem 2-Methylcumaron bestätigt fand.

Es sei mir gestattet, hier noch einige sich in der erwähnten Abhandlung von Krämer und Spilker über das Cyklopentadien[2] vorfindende Bemerkungen wiederzugeben, die einen allgemeinen Hinweis auf die behandelten Polymeren liefern:

„Es ist z. B. nicht unwahrscheinlich, dass auch in den hochsiedenden Petroleumfraktionen derartige Körper angetroffen werden, und dass der zumal in Nordamerika und Russland geübte sogenannte Crakingprozess, der die Spaltung der schwer verwertbaren hochsiedenden Bestandteile des Erdöls in niedriger siedende Leuchtöle bezweckt, zum kleinen Teil auch auf der Umwandlung derartiger polymolekularer in monomolekulare Verbindungen beruht.

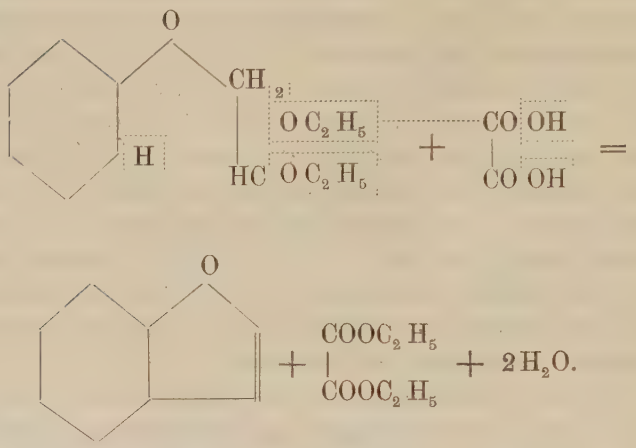
[1] Ber. 22, 1337.
[2] Ber. 29, 552.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass unserer Meinung nach die Produkte der pyrogenen Zersetzung vorzugsweise sekundäre Rückbildungen aus den ursprünglichen einfachen Spaltungsprodukten sind. Methan, Aethylen, Acetylen, Formaldehyd, Ammoniak u. a. m. fügen sich zu poly- vorzugsweise trimolekularen Verbindungen, teilweise unter Wasseraustritt zusammen, welche dann in einer gewissen Gesetzmässigkeit unter weiterer Wasserstoffabspaltung zur Entstehung höhermolekularer Gebilde Anlass geben. So nur erklärt sich im Steinkohlentheer die Anwesenheit aller dieser durch den schrittweisen Austausch eines oder mehrerer Acetylen- gegen Phenylenmoleküle entstehenden Körperreihen."

Die zur Gewinnung homologer Cumarone aus den entsprechenden Phenoxylacetalen zur Anwendung kommende, von Stoermer und Giesecke[1] angegebene Methode, die Condensation mittels einer 33prozentigen Lösung von Chlorzink in Eisessig zu bewirken, hat neben ihrer geringen Ausbeute auch den Übelstand, dass das beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Kalilauge entstehende Zinkhydroxyd einer leichten Isolirung der bei der Condensation gleichzeitig gebildeten polymeren Produkte hindernd im Wege steht. Vor allem aber, um die Ausbeute zu erhöhen, wurde versucht, ein anderes Condensationsmittel in Anwendung zu bringen. In wasserfreier Oxalsäure fand sich ein solches, und wenn auch bei den niedrigeren Gliedern der Reihe eine Steigerung der Ausbeute gegenüber der anderen Methode kaum zu constatieren ist, so hob sich die Ausbeute doch mit der Grösse des Moleküls.

[1] Ber. 30, 1700.

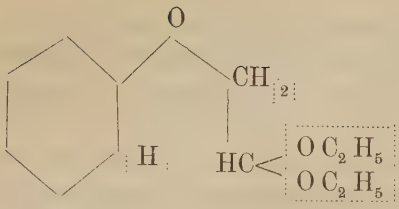
Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

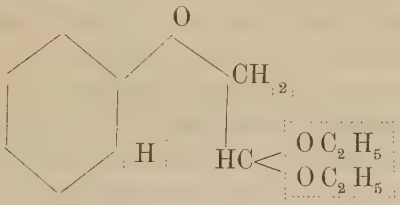


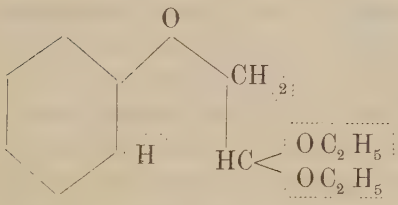
Man thut jedoch gut, zirka die 3fach grössere Menge wasserfreier Oxalsäure, als wie der Gleichung entspricht, zu nehmen, da diese zu leicht flüchtig ist. Auch empfiehlt es sich, das Reaktionsgemisch in Kalilauge einzutragen, wobei dann der bei der Reaktion gebildete Oxalsäureester verseift wird.

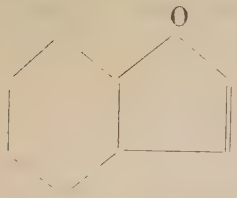
Versucht wurde auch noch, im Phosphoroxychlorid einen Ersatz für andere Condensationsmittel zu finden und so vielleicht eine bessere Ausbeute an Cumaron zu erzielen. Ich ging hierbei von der Annahme aus, dass die Condensation nach folgender Gleichung verlaufen würde:

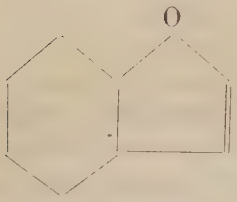
$$3\,C_6H_5OCH_2CH(OC_2H_5)^2 + 2\,POCl_3 =$$
$$3\,C_6H_5OCH:CH + 2\,PO(OC_2H_5)^3 + 6\,HCl.$$

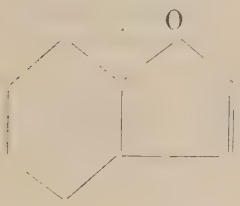












$$+\ O=P\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$$

$$+\ O=P\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$$

$$=$$

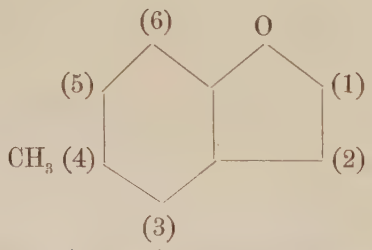
$$+\ O=P\begin{matrix}O\,C_2\,H_5\\O\,C_2\,H_5\\O\,C_2\,H_5\end{matrix}$$

$$+\ 6\ HCl$$

$$+\ O=P\begin{matrix}O\,C_2\,H_5\\O\,C_2\,H_5\\O\,C_2\,H_5\end{matrix}$$

Jedoch zeigte eine Reihe von Versuchen, dass eine Reaktion im Sinne dieser Gleichung keineswegs eintritt. Auf 3 Moleküle Acetal liess ich 2 Moleküle Phosphoroxychlorid einwirken.

Die zwecks Gewinnung neuer homologer Cumarone dargestellten Phenoxylacetale sowie die Derivate derselben wurden in der bekannten Weise aus den Natriumsalzen der Phenole und Monochloracetal bezw. nach den von R. Stoermer[1] beschriebenen Verfahren gewonnen. Zur Unterscheidung der isomeren Cumarone ist die von R. Stoermer[2] vorgeschlagene Nomenklatur in Anwendung gebracht. Die bisherigen Bezeichnungen als α-β-m-γ-Substitutionsprodukte sind fortgefallen, statt dessen sind die Kohlenstoffatome der Reihe nach mit in der Richtung des Uhrzeigers fortlaufenden Zahlen bezeichnet, und zwar hat das rechts vom Sauerstoffatom in Orthostellung befindliche Kohlenstoffatom die Zahl 1 erhalten. Wie man aus folgendem Schema ersieht, hat also z. B. das para-Methylcumaron den Namen 4-Methylcumaron bekommen:



Da mehrere der auf ihre Polymeren untersuchten Cumarone durch Condensation der entsprechenden Phenoxylacetale mit schmelzender Oxalsäure gewonnen sind, so sei die Beschreibung dieses Verfahrens der nachfolgenden experimentellen Abhandlung an die Spitze gestellt.

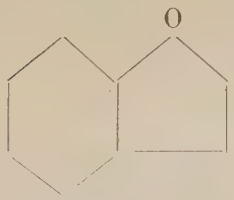
[1] Ber. 30, 1700.

[2] Habilitationsschrift, Rostock 1897. Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

Experimenteller Teil.

Synthese einiger homologer Cumarone mittels schmelzender Oxalsäure.

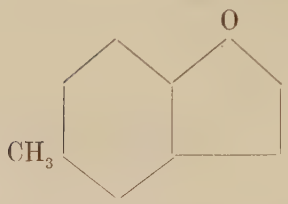
Das Cumaron.



Je 5 g Phenoxylacetal wurden in je 10 g in einem kleinen Kolben am Rückflusskühler zum Schmelzen gebrachte, durch mehrstündiges Erhitzen auf 120 ° völlig entwässerte Oxalsäure eingetragen und das Reaktionsgemisch nach einigem Abkühlen in überschüssige Kalilauge gegossen. Der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, ging das Cumaron in Gestalt öliger Tropfen über, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach vorsichtigem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein etwas gefärbtes Öl, das den richtigen Siedepunkt 172 ° zeigte und nach dem Fraktionieren völlig farblos war.

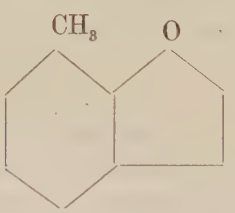
Die Ausbeute betrug bei 30 g angewandtem Acetal 1,5 g gleich 9 %.

4-Methylcumaron.



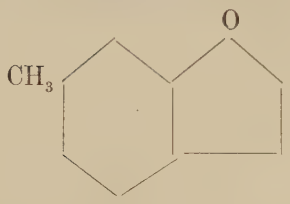
Ganz analog dem Phenoxylacetal verhält sich das Acetal des para-Kresols gegen schmelzende wasserfreie Oxalsäure. Die Reaktion wurde in der Folge dahin abgeändert, dass das Acetal, und zwar je 10 g, von vornherein mit je 20 g wasserfreier Oxalsäure zusammengebracht wurde. Das Gemisch wurde dann am Rückflusskühler bis zum Aufwallen erhitzt. Nach dem Eintragen in Kalilauge, Übertreiben mit Wasserdämpfen und Ausäthern, sowie nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb das 4-Methylcumaron vom Siedepunkte 199 °. Doch war die Ausbeute nicht besonders; 40 g Acetal lieferten nur 1 g des Cumarons gleich 6,3 %.

6-Methylcumaron.



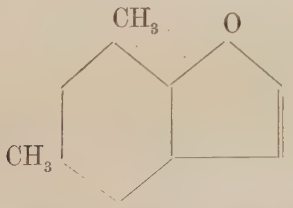
Die Condensation wurde in der schon bekannten Weise ausgeführt und gaben 25 g Ortho-Kresoxylacetal fast 1 g 6-Methylcumaron vom Siedepunkte 191 °. Die prozentische Ausbeute ist gleich 10 %.

5-Methylcumaron.



Ich wollte hier vor allem die Ausbeute der beiden Condensationsmethoden mit einander vergleichen. So wurden denn einmal 60 g Meta-Kresoxylacetal vom Siedepunkt 267—268 ° mit Chlorzink und Eisessig condensiert und ergaben 3,2 g 5-Methylcumaron, das andre Mal wurden gleichfalls 60 g des Acetals mit schmelzender Oxalsäure behandelt, wobei 3,7 g des Cumarons entstanden. Die Ausbeuten von I mit 9 % und von II mit 10 % halten sich also annähernd die Wage. Der Siedepunkt der erhaltenen Cumarone betrug beide Mal 195 °—196 °.[1]

6-4-Dimethylcumaron.



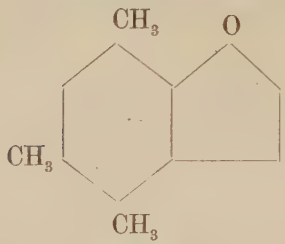
Hier erhielt ich aus 30 g asymmetrischem meta-Xylenoxylacetal (vom Siedepunkte 273 °) 5,5 % des 4-6-Dimethylcumarons, dessen Siedepunkt bei 221 ° bis 222 °[2] lag.

---

[1] Ber. 30, 1700.

[2] Ebenda.

3-4-6-Trimethylcumaron.



Bei diesem Cumaron war die Ausbeute eine ganz bedeutend bessere. 25 g Pseudocumenoxylacetal lieferten 4,3 g 3-4-6-Trimethylcumaron, das aus dem wässrigen Destillat durch Ausäthern, Trocknen des Äthers und nachherigem Fraktionieren gewonnen war. Es entspricht dies einer Ausbeute von 26,8 %.

Polymere des Cumarons und seiner Homologen.

Bei den verschiedenen Condensationen erhaltene Polymere.

Da ich gelegentlich der Darstellung des 3-4-6-Trimethylcumarons zuerst das krystallisierte Polymere beobachtete und dadurch zu den nachfolgenden Untersuchungen veranlasst wurde, so sei die Beschreibung dieses Körpers hier vorangestellt. Bei der Condensation von Pseudocumenoxylacetal zu Trimethylcumaron vermittelst Chlorzink und Eisessig bildete sich neben dem monomeren Produkt, das mit Wasserdämpfen überging, in grosser Menge ein dunkelbraunes bis gelbes Harz, das in der alkalischen Flüssigkeit zurückblieb, und das, nachdem ich das Zinkhydroxyd mit mehr hinzugefügter Kalilauge gelöst hatte, sich abfiltrieren liess. An der Luft wurden die Klumpen bald hart und spröde. Dieses, auf keine Weise zu vermeidende Polymerisationsprodukt reizte zur

näheren Untersuchung. Beim Versuch, es in Äther zu lösen, that es dies mit rotbrauner Farbe, hinterliess jedoch beim Abfiltrieren der ätherischen Lösung geringe Mengen eines weisslichen Pulvers, das, wie der Versuch zeigte, in kaltem Alkohol unlöslich war, sich beim Erwärmen mit einer verhältnismässig beträchtlichen Menge Alkohol jedoch in diesem löste. Beim Erkalten schied es sich in Form äusserst feiner Nädelchen ab, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen sich als federartig leicht erwiesen und den Schmelzpunkt 168° zeigten. Das ätherische Filtrat hinterliess beim Verdunsten eine syrupartige Schmiere, die nunmehr mit kaltem absoluten Alkohol behandelt wurde, um zu sehen, ob von obigem Körper, der, wie eine Probe zeigte, in Äther löslich war, darin enthalten sei. Es hinterblieb eine ziemliche Menge weisses Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol sich als mit dem oben erwähnten bei 168° schmelzenden Körper identisch erwies. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Verdunsten eine bald hart und spröde werdende dunkelbraun gefärbte Schmiere, die wenig einladend aussah und vorderhand vernachlässigt wurde.

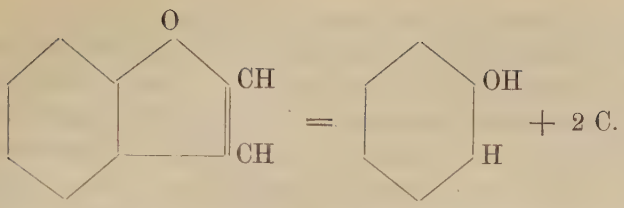
In der Folge wurde zur Gewinnung des krystallisierten Körpers auf einfachere Weise so verfahren. Da er im Gegensatz zu dem daneben auftretenden Harz in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, dieses dagegen sehr leicht, so wurden die zerkleinerten Klumpen wiederholt mit kleineren Mengen kalten Alkohols ausgelaugt, wobei das Harz in Lösung geht und der Körper als weisses Pulver zurückbleibt, das durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Oder noch einfacher: Die klumpigen Massen wurden mit einem nicht zu grossen Volumen Alkohol gekocht, bis alles völlig zerfallen war. Beim Erkalten scheidet sich etwa gelöstes vom Körper wieder ab, während die Schmiere in Lösung bleibt. Die zunächst mit Para-trimethylcumaron bezeichnete Substanz bildet weisse, namentlich beim Krystallisieren

aus Eisessig sehr gut ausgebildete Krystalle, die federartig leicht sind und, wie schon erwähnt, bei 168° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Äther und Benzol und fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, in denen sie sich jedoch beim Erhitzen auflösen, um beim Erkalten des Lösungsmittels sich wieder abzuscheiden. Die Analyse ergab die der Formel des einfachen Cumarons entsprechenden Daten.

0,1740 g angewandter Substanz ergaben 0,1228 g Wasser und 0,5249 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,50 %	C = 82,24 %
H = 7,50 %.	H = 7,82 %.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech trat deutlich der Geruch nach monomerem Trimethylcumaron auf. Dies forderte dazu auf, zu versuchen, ob sich das Paratrimethylcumaron eventuell in das Monomere zurückverwandeln liess, und wenn auch die anfangs erzielten günstigen Resultate sich späterhin als nicht ganz zutreffend erwiesen, so bleibt doch die Thatsache an und für sich bestehen, dass die Polymeren sämtlicher Cumarone in mehr oder weniger guter Ausbeute die entsprechende monomere Verbindung zurückliefern. Daneben bildet sich stets, wie die diesbezüglichen Versuche lehrten, eine mehr oder weniger grosse Menge des entsprechenden Phenols zurück, so dass hier also die immerhin seltene Reaktion eintritt, bei der freie Kohle gebildet wird. Dass daneben noch anders verlaufende Spaltungen und Zersetzungen auftreten, lehrt die immer in beträchtlicher Menge gebildete Wassermenge, sowie die verschiedenen empireumatischen Gerüche etc. Das Freiwerden der Kohle sowie die Bildung des Phenols veranschaulicht folgende Gleichung:



Die Mengen des bei der trockenen Destillation der verschiedenen Polymeren erhaltenen monomeren Cumarons, beziehentlich des entsprechenden Phenols erwiesen sich als abhängig von der Molekulargrösse, und zwar steigt die Neigung zum Zerfall und Bildung von Phenol mit der Grösse des Moleküls. Die Menge des zurückgebildeten Cumarons schwankte zwischen 30 % und 5 % des in Arbeit genommenen Polymeren. Die anfangs erhaltenen beträchtlich grösseren Prozentzahlen waren veranlasst dadurch, dass mir die gleichzeitige Phenolbildung zuerst entgangen war. Es zeigte sich, dass es nicht von Einfluss war, ob die trockene Destillation im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck vorgenommen wurde. Der Zerfall der Polymeren tritt etwa bei der Temperatur des Siedepunktes des entsprechenden monomeren Cumarons auf.

10 g des krystallisierten Para-3-4-6-Trimethylcumarons wurden zu je 5 g aus einem kleinen Fraktionierkolben destilliert. Zuerst gingen nach dem Schmelzen des Körpers bei circa 230 °—250 ° Öltropfen, untermischt mit reichlichen Mengen Wasser über, zuletzt bei stärkerem Erhitzen nur noch dunkel gefärbtes und unangenehm brenzlich riechendes Öl. Im Kolben hinterblieb ein völlig verkohlter Rückstand. Das übergegangene Öl wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wodurch die färbenden Verunreinigungen zurückblieben, aus der Vorlage ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Äthers fraktioniert. Es siedete bei 236 °, wurde in der Kältemischung fest, kurz hatte alle Eigenschaften des schon bekannten Trimethylcumarons. Die Menge desselben betrug fast 4 g. Um ganz sicher zu sein, wurde ein Teil desselben in das Pikrat übergeführt, indem molekulare Mengen von Cumaron

und Pikrinsäure zusammengeschmolzen wurden. Das Pikrat erstarrte aus Alkohol in rotgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 105°,[1] demselben der dem Pikrat des Trimethylcumarons zukommt. Es zeigte sich jedoch, dass ein Teil des vermeintlichen zurückgebildeten Cumarons in Alkali löslich war, und daraus in Form eines festen Körpers durch Säuren wieder abgetrieben werden konnte. Es war dies nichts anderes als Pseudocumenol vom Schmelzpunkt 71°. Die Trennung des Phenols vom Cumaron wurde nun in der Folge so bewirkt, dass ich das Ergebniss der trockenen Destillation stark alkalisch machte, mit Wasserdämpfen behandelte, das abermals mit Alkali versetzte Destillat ausätherte und diese Behandlung mit Alkali eventuell noch einmal wiederholte; ich erhielt so das Produkt völlig phenolfrei.

Aus 10 g Para-trimethylcumaron erhielt ich so immerhin noch $1^1/_2$ g des Cumarons.

Übrigens lieferte auch das neben dem krystallisierten Körper auftretende Harz bei der trockenen Destillation die monomere Verbindung zurück, ein Beweis, dass auch dieses ein wenn auch wohl stark verunreinigtes Polymeres vorstellt.

Es galt nur noch, die Molekulargrösse des Polymeren festzustellen. Es geschah dies nach der Raoult'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung, und zwar wurde als Lösungsmittel Bromoform angewandt, dessen Gefrierpunkt bei 7,6° liegt und dessen Molekulardepression mit 144 angenommen wurde.

Angewandtes Bromoform 54,327 g. Empirischer Gefrierpunkt des Bromoform im Mittel: 1,617°. Angewandte Substanz I: 0,2344 g. Gefrierpunkt der Lösung im Mittel 1,495°.

Also Depression = 0,122°. Nach der Formel

$$m = \frac{100.g.K}{G \,.\, \triangle}$$

[1] Ber. 30, 1700,

worin m das gesuchte Molekulargewicht, g die zu untersuchende Substanz in Grammen, K die Gefrierpunktskonstante, G die Gramme des angewandten Lösungsmittels und endlich $\triangle$ die beobachtete Depression sind, ergiebt sich in diesem Falle folgender Ansatz:

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2344 \cdot 144}{54{,}327 \cdot 0{,}122} = 507.$$

Das Molekulargewicht des Trimetylcumarons ist 160, also ist das dem gefundenen Molekulargewicht entsprechende Vielfache das Dreifache = 480.

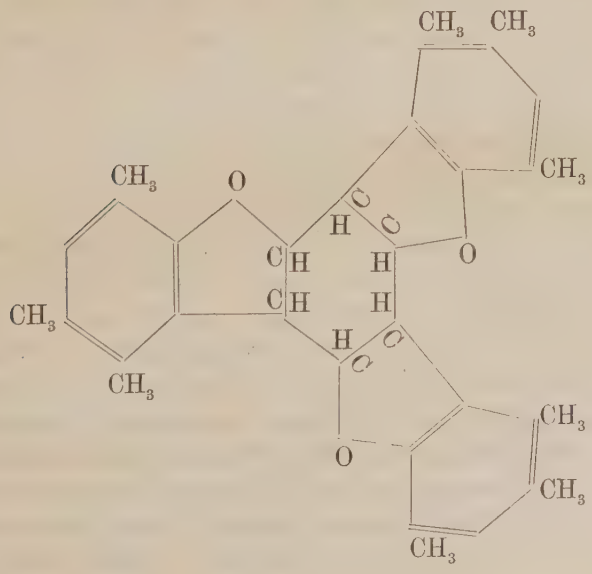
Angewandte Substanz II: 0,2230 g. Gefrierpunkt der Lösung im Mittel: 1,359°. Depression: 0,136°

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2230 \cdot 144}{54{,}327 \cdot 0{,}136} = 434.$$

Berechnet $3 \times 160 = 480$.

Das Mittel von I und II ist 470.

Das Molekül des Para-3-4-6-Trymethylcumarons ist also wahrscheinlich das dreifache. Vielleicht sind die drei Moleküle in folgender Weise angeordnet:



sodass also die doppelten Bindungen des Furanringes gelöst und derartig mit einander verbunden sind, dass in der Mitte ein neuer sechsgliedriger Ring entsteht. Für die Lösung der doppelten Bindungen spricht auch, dass der polymere Körper im Gegensatz zur monomeren Verbindung kein Bromwasser mehr entfärbt.

Es steht nun noch die Frage offen, ob die Bildung dieses krystallisierten Polymeren auch bei Anwendung anderer Condensationsmittel, etwa der Oxalsäure oder concentrierter Schwefelsäure, statthat. Die Condensation mit Oxalsäure hat den Vorzug, dass man die gebildeten polymeren Klumpen leichter aus der Lösung isolieren kann, wie dies bei der Chlorzink-Eisessigmethode der Fall ist, auch scheiden sie sich in kleinen körnigen Partikelchen, die leichter zerfallen, ab. Die in ganz analoger Weise, d. h. durch einfaches Kochen mit Alkohol und nachherigem Filtrieren in der Kälte behandelten Polymerisationsprodukte ergaben auch dasselbe Resultat. Das Para-Trimethylcumaron scheint sich jedoch auch hier nur in relativ geringer Menge zu bilden. 25 g Acetal lieferten circa 12 g harziges Produkt und hieraus liessen sich 1,8 g reines Para-Trimethylcumaron gewinnen. Daneben war die grössere Menge das schon bekannte Harz. Um festzustellen, ob die Condensation mit Chlorzink und Eisessig schon in der Kälte stattfindet, ob die Bildung der verschiedenen Polymeren resp. des einfachen Cumarons eine Verschiebung erleidet und endlich, ob sich keine anderen Polymerisationsprodukte bilden, wurden 5 g Pseudocumenoxylacetal einer Mischung von Chlorzink und Eisessig in dem schon bekannten Verhältniss (15 g Chlorzink und 15 g Eisessig) zugefügt und das Gemisch 3 Stunden sich selbst überlassen. Darauf in Kalilauge eingetragen und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, ging zunächst gebildetes Trimethylcumaron, wenn auch nur spurenweise, über, zuletzt jedoch auch unverändertes Acetal, kenntlich am Geruch sowie an der langsamen

Entfärbung von Bromwasser. Daneben hatten sich auch in ziemlicher Menge polymere Bestandteile gebildet, die bei näherer Untersuchung als aus den beiden schon bekannten Teilen bestehend sich erwiesen. Es findet in der Kälte also eine, wenn auch nur langsam und teilweise auftretende Einwirkung des Condensationsgemisches statt.

Eine Mischung von 5 g Chlorzink und 20 g Eisessig wurde mit 2 g Trimethylcumaron versetzt und längere Zeit damit gekocht. Dann wurde sie in überschüssige Kalilauge bis zur völligen Lösung des Zinkhydroxydes eingetragen. Es zeigten sich keine Klumpen von gebildeten polymeren Produkten, vielmehr war das gesamte Trimethylcumaron in Gestalt kleiner öliger Tropfen in der Flüssigkeit suspendiert. Es wirkt also ein Gemisch von Chlorzink und Eisessig in keiner Weise auf fertig gebildetes monomeres Trimethylcumaron ein, vielmehr treten die Polymerisationserscheinungen gleichsam nur in statu nascendi ein.

Es bleibt nun noch das Verhalten der Schwefelsäure übrig. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt ebenfalls, und zwar sehr energisch auf Phenoxylacetale ein, nur bilden sich hierbei gar keine Cumarone selbst, sondern die ganze Masse wird vollständig polymerisiert. Um zu sehen, ob bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Pseudocumenoxylacetal sich die gleichen Produkte wie bei der Condensation mittelst Chlorzink und Eisessig oder Oxalsäure bilden, wurde ein dementsprechender Versuch angestellt. 8 g Pseudocumenoxylacetal wurden in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei momentane Condensation und Polymerisation eintrat. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden die gebildeten Klumpen abfiltriert und, wie sonst, zunächst mit Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung hinterliess einen Rückstand von Harz, während das nicht in Lösung gegangene Pulver, aus heissem Benzol umkrystallisiert, sich als Para-Cumaron vom Schmelzpunkt 168 ° erwies. Das Ergebnis ist also auch hier das Gleiche.

Ein von vornherein weit weisseres reineres Produkt erhält man übrigens, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur die Schwefelsäure einwirken lässt. In etwa die doppelte mit Eis gekühlte Menge konzentrierter Schwefelsäure wurde das betreffende Acetal in kleinen Portionen eingetragen und das je nach der Art des Acetals verschieden gefärbte Reaktionsgemisch nach kurzer Einwirkungsdauer in Wasser gegossen, wobei eine fast völlige Entfärbung der polymeren Substanzen eintrat. Die ausgekochten und ausgewaschenen Klumpen waren nach dem Trocknen stets hart und spröde und meist schon fast rein. Vom Trimethylcumaron erhielt ich so eine weit bessere Ausbeute an krystallisierten Polymeren, da fast die ganze Masse daraus bestand, auch gelang es mir nunmehr, das zweite Produkt, jenes schon öfter erwähnte Harz, soweit rein zu erhalten, dass Analyse und Molekulargewichtsbestimmung davon gemacht werden konnten. Doch soll dieser Körper ausführlicher an der ihm zukommenden Stelle in der Reihe behandelt werden. Die Ausbeute an krystallisiertem Para-Trimethylcumaron betrug nach diesem Verfahren aus 15 g Gesamtpolymerem 10 g, also, da die Umwandlung des Acetals in Polymeres quantitativ geht, gleich 66 %. Erwähnt sei hier gleichfalls, dass ich durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf fertiges Trimethylcumaron nicht zum gleichen krystallisierten Polymeren gelangte, sondern andere Substanzen erhielt, die an anderer Stelle beschrieben werden.

Ich versuchte nun das Cumaron selbst, die Stammsubstanz, der ganzen Reihe den gleichen Untersuchungen zu unterwerfen und eventuell ein Analogon zum krystallisierten Para-Trimethylcumaron zu erhalten.

Cumaron.

Beim Eintragen des durch Schmelzen von Phenoxylacetal mit Oxalsäure erhaltenen Reaktionsgemisches in

Kalilauge schieden sich sofort klumpige Produkte ab. Dieselben konnten, wie ein Versuch lehrte, kaum durch einfaches Auswaschen mit Wasser von eingeschlossener freier Oxalsäure befreit werden, vielmehr mussten die Klumpen nach dem Abfiltrieren zerkleinert, mit verdünnter Kalilauge ausgekocht und nach dem Filtrieren mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen werden. Die auf diese Weise von Oxalsäure befreiten Klumpen wurden getrocknet und zunächst in einer dem Trimethylcumaron analogen Weise behandelt. Ein Teil wurde mit Alkohol gekocht, wobei alles in Lösung ging und zwar mit braunroter Farbe. Beim Erkalten schieden sich Flocken ab, die jedoch dunkel gefärbt blieben und auch durch mehrmaliges Umlösen in Alkohol nicht rein weiss erhalten werden konnten. Schon bedeutend besser gelang dies dadurch, dass ich die ursprüngliche Masse in heissem Eisessig löste und daraus mit dem 2—3fachen Volumen Wasser wieder abschied. Indem ich dies mehrfach wiederholte, erhielt ich schliesslich ein schwach gelblichbraun gefärbtes Pulver, das allerdings keineswegs ein krystallinisches Äussere hatte. Unter dem Mikroskop erwies es sich aber als einheitliche Substanz und aus ganz eigentümlich regelmässigen Gebilden zusammengesetzt, die folgendes Aussehen zeigten:

Die Gebilde waren sämtlich kreisrund und bald einzeln, bald zu zweien, bald in grösseren Haufen angeordnet. Einzelne besonders gut ausgebildete Exemplare zeigten auch wohl zwei Ringe in einander.

Die Substanz war also zweifellos aus Kugeln zusammengesetzt. Ein klarer Schmelzpunkt war nicht zu beobachten, vielmehr ging die Substanz bei einer Temperatur, die sich zwischen 80 ° und 100 ° bewegte, allmählich in

einen dickflüssigen Zustand über, bis bei etwa 170° bis 180° unter Aufblähen die Zersetzung eintrat. In Äther, Benzol und Chloroform löst sie sich sehr leicht, schwieriger und namentlich erst beim Erwärmen in Alkohol. Beim trockenen Erhitzen auf 170°—200° bildete sich ein Öl, das, nachdem es auf dem schon beschriebenen Wege gereinigt, sich als monomeres Cumaron erwies. Es wurde davon vermittelst Bromwasser das Cumarondibromid $C_8H_6OBr_2$ dargestellt, das den richtigen Schmelzpunkt 86° besass. Es lag also zweifellos ein Polymeres des Cumarons vor, doch waren die Daten mehrerer ausgeführter Analysen derart schlecht, dass der Körper als noch sehr unrein bezeichnet werden musste. Bei der Verbrennung bleibt leicht etwas schwer verbrennliche Kohle zurück, was die schlecht stimmenden Analysen wohl erklärt.

Analyse I:

0,2012 g angewandte Substanz lieferten 0,1135 g Wasser und 0,5277 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden;
H = 5,08 %	H = 6,26 %
C = 81,36 %.	C = 71,52 %.

Analyse II:

0,1610 g angewandte Substanz lieferten 0,0912 g Wasser und 0,4131 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 5,08 %	H = 6,29 %
C = 81,36 %.	C = 70,00 %.

Analyse III.

0,2300 g angewandte Substanz lieferten 0,1380 g Wasser und 0,6069 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 5,08 %	H = 6,65 %
C = 81,36 %.	C = 71,95 %.

Es wurde daher zunächst von einer Bestimmung der Molekulargrösse abgesehen und versucht, vielleicht auf anderem Wege ein reineres Produkt zu erhalten.

Bei der Condensation von Phenoxylacetal mittelst

Chlorzink und Eisessig gelang dies nicht, es war vielmehr eine noch weit grössere Verschmierung eingetreten. Gelegentlich einer Condensation, bei der das Gemisch nur eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt war, bestand übrigens das gebildete polymere Produkt in der ganzen Masse aus einem in allen Lösungsmitteln völlig unlöslichen, weissgelblich gefärbten Pulver, das unter dem Mikroskop ebenfalls das oben beschriebene ringförmige oder kugelige Äussere zeigte. Es gab bei der trockenen Destillation ebenfalls die monomere Verbindung zurück, und wird wohl ein sehr hohes Molekül besitzen, dessen Grösse wegen der erwähnten Unlöslichkeit nicht bestimmt werden konnte.

Das Cumaron selbst verhielt sich vollständig indifferent gegen eine Mischung von Chlorzink und Eisessig. Selbst $^1/_4$stündiges Kochen bewirkte keine Veränderung, vielmehr schied sich auf Zusatz von Wasser alles Cumaron unverändert als Öl ab. Das Gleiche war bei schmelzender Oxalsäure der Fall.

Auch mit konzentrierter Schwefelsäure gelang es nicht, aus Phenoxylacetal ein reineres Produkt als wie das oben analysierte zu erhalten. Es bildete sich hier nebenbei gleichfalls dasselbe in allen Lösungsmitteln unlösliche Produkt, das allerdings hier bedeutend dunkler gefärbt war.

Wenn es mir so nicht gelang, weder ein krystallisiertes noch überhaupt ein annähernd reines Polymere des Cumarons selbst zu erhalten, so waren wenigstens in letzterem Punkte bei den höheren Homologen die diesbezüglichen Versuche erfolgreicher.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die ich späterhin von dem mit Oxalsäure erhaltenen Polymeren machte, bestätigte übrigens doch annähernd die vorher bei den höheren Homologen gefundenen Resultate. Es lag danach auch hier wie bei den übrigen das 6fache Molekül vor.

Angewandtes Bromoform = 30,965 g. Gefrierpunkt des Bromoform im Mittel: 3,550 °.

Angewandte Substanz: 0,4125 g. Gefrierpunkt der Lösung im Mittel: 3,315 °. Depression: 0,235 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}4125 \cdot 144}{30{,}965 \cdot 0{,}235} = 805.$$

Berechnet: $6 \cdot 118 = 708$.

4-Methylcumaron.

Bei der Condensation des Para-kresoxylacetals mittelst schmelzender Oxalsäure bildeten sich auch hier dunkelbraun gefärbte Klumpen, die zur Entfernung anhaftender Oxalsäure wiederholt mit Wasser ausgekocht wurden. Nach dem Trocknen wurden sie sehr hart und spröde. Die Massen wurden zerkleinert, mit kochendem Alkohol behandelt, wobei alles in Lösung ging, und die Lösung noch etwas concentrierte. Nach dem Erkalten schieden sich in reichlicher Menge flockige Gebilde ab, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein hellbraun gefärbtes Pulver darstellten, während das dunkelbraun gefärbte Filtrat wohl den grössten Teil der Verunreinigungen enthielt. Das Pulver wurde nun abermals mit heissem Alkohol behandelt, schied sich aber nach dem Erkalten noch immer etwas braun gefärbt ab, und selbst wiederholtes Umlösen in Alkohol vermochte nicht, die Substanz rein weiss zu liefern. Ein Versuch, mit Tierkohle Entfärbung zu erzielen, schlug fehl, da fast alles der Substanz in die Tierkohle hineingezogen war. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigte der Körper das gleiche Aussehen, wie das entsprechende Produkt des Cumarons selbst, nämlich die erwähnten Kugeln oder Ringe.

Das polymere 4-Methylcumaron ist leicht löslich in Chloroform und Äther, etwas schwerer in Benzol, ziemlich schwer löslich jedoch in Alkohol und Eisessig, in welch' beiden Lösungsmitteln es beim Erwärmen löslich ist. Bei zirka 120 ° tritt allmähliches Schmelzen und Zersetzung der Substanz ein, die beim Erhitzen im Fraktionierkolben

zirka 20 % an monomerem Cumaron lieferte, von dem das Pikrat mit dem Schmelzpunkt 73 ° hergestellt wurde.

Zwei ausgeführte Kohlenwasserstoff-Bestimmungen lieferten folgende Werte:

I. 0,1554 g angewandte Substanz lieferten 0,0820 g Wasser und 0,4601 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,06 %	H = 5,86 %
C = 81,81 %.	C = 80,76 %.

II. 0,2023 g angewandte Substanz lieferten 0,1094 g Wasser und 0,6043 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,06 %	H = 6,01 %
C = 81,81 %.	C = 81,47 %.

Der Körper stellt also wohl trotz seiner etwas braunen Farbe ein reines Produkt dar.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Angewandtes Bromoform: 55,015 g. Gefrierpunkt des Bromoform im Mittel: 1,614 °.

I. Angewandte Substanz: 0,1894 g. Gefrierpunkt der Lösung im Mittel: 1,550 °. Depression: 0,064 °.

$$m = \frac{100 \,.\, 0{,}1894 \,.\, 144}{55{,}015 \,.\, 0{,}046} = 774.$$

Das Molekulargewicht des 4-Methylcumarons ist 132. Obige Zahl entspricht also dem 6fachen Molekül = 792.

II. Angewandte Substanz: 0,1308 g. Gefrierpunkt der Lösung im Mittel: 1,504 °. Depression: 0,046 °.

$$m = \frac{100 \,.\, 0{,}1308 \,.\, 144}{55{,}015 \,.\, 0{,}046} = 744.$$

Berechnet: 6 . 132 = 792.

Das polymere 4-Methylcumaron besteht also aus dem 6fachen Molekül.

6-Methylcumaron.

Die sich bei der Condensation von ortho-Kresoxylacetal mit schmelzender Oxalsäure bildenden braunroten

polymeren Klumpen wurden in heissem Alkohol gelöst, woraus sich dann beim Erkalten ein flockiges Pulver abschied, das, wiederholt gereinigt, doch nicht völlig farblos erhalten werden konnte. Dieses polymere 6-Methylcumaron hatte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das beschriebene polymere 4-Methylcumaron und gab beim Erhitzen in ziemlicher Menge die monomere Verbindung zurück, von der das Pikrat mit dem Schmelzpunkt 109°[1] dargestellt wurde. Der Fusionspunkt des Polymeren selbst liegt ebenfalls um 100° herum.

Analyse:

0,1534 g angewandte Substanz lieferten 0,0894 g Wasser und 0,4578 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,06 %	H = 6,48 %
C = 81,81 %.	C = 81,40 %.

Bestimmung der Molekulargrösse.

Angewandtes Bromoform: 47,185 g. Gefrierpunkt des Bromoforms im Mittel: 1,569°.

I. Angewandte Substanz: 0,2532 g. Gefrierpunkt der Lösung im Mittel: 1,475°. Depression: 0,094°.

$$m = \frac{0{,}2532 \,.\, 100 \,.\, 144}{47{,}185 \,.\, 0{,}094} = 822.$$

Berechnet: $6 \times 132 = 792$.

II. Angewandte Substanz: 0,0774 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,446°. Depression: 0,029°.

$$m = \frac{100 \,.\, 0{,}0774 \,.\, 144}{47{,}185 \,.\, 0{,}029} = 814.$$

Berechnet: $6 \,.\, 131 = 792$.

Es hat sich also auch hier bei der Condensation das 6fache Molekül gebildet.

[1] Ber. 30, 1700.

5-Methylcumaron.

Ich erhielt das Polymere sowohl bei der Condensation mit Eisessig und Chlorzink, als auch mit Oxalsäure zunächst als bräunliche Klumpen, die auf die erwähnte Weise gereinigt wurden. Es bildete so ein hellbraunes Pulver von völliger Analogie in Löslichkeitsverhältnissen, Fusionspunkt und Verhalten beim Erhitzen mit den beiden schon beschriebenen Methylcumaronen. Mit Schwefelsäure erhielt ich übrigens ein mehr grünlich gefärbtes Produkt von sonst ganz gleichem Verhalten.

Hier war es nun, wo ich bei der trockenen Destillation von 20 g des Polymeren 11 g Öl erhielt, das ich, da es den richtigen Siedepunkt zeigte, für reines 5-Methylcumaron hielt. Leider erwies es sich als zum grösseren Teil aus meta-Kresol bestehend, mit dem das Cumaron ja fast den gleichen Siedepunkt gemeinsam hat. Die Hoffnung also, durch einfaches Destillieren der Polymeren die Cumarone in grösserer Ausbeute wie nach den bisher bekannten Verfahren zu erhalten, war dadurch bedeutend reduziert, immerhin dürfte sich der Weg durch seine Einfachheit auszeichnen. Die verschiedenen Acetale werden darnach mit gekühlter Schwefelsäure in ihrer ganzen Masse polymerisiert und die erhaltenen Polymeren nach dem Trocknen destilliert. Das mitgebildete Phenol wird, wie schon früher angeführt, mit Alkali entfernt.

Beim Übertreiben mit Wasserdämpfen der letzten Anteile des Destillationsproduktes des Polymeren 5-Methylcumarons wurden diese fest. Sie stellten nach dem Reinigen und Umkrystallisieren aus Äther schöne weisse, perlmutterglänzende Blättchen dar, deren Menge jedoch nur ganz gering war und zur Analyse bei weitem nicht ausreichte. So konnte nur der Schmelzpunkt bestimmt werden, der bei 188° lag, und die nähere Identifizierung des Körpers musste auf sich beruhen.

Ich versuchte auch, die Rückbildung der Cumarone durch Erhitzung der polymeren Verbindung im ge-

schlossenen Rohr auf hohe Temperatur zu bewirken, doch ohne Erfolg. 3 g polymeres 5-Methylcumaron 6 Stunden lang auf 300° erhitzt, blieben vollständig unverändert. Desgleichen zeigte sich, dass ein Destillieren im Vakuum wegen des heftigen Aufschäumens wenig vorteilhaft ist.

Analyse:

0,1594 g angewandte Substanz lieferten 0,0923 g Wasser und 0,4748 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,06 %	H = 6,44 %
C = 81,81 %.	C = 81,29 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 45,93 g. Gefrierpunkt desselben: 1,629°.

I. Angewandte Substanz: 0,2591 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,529°. Depression: 0,100°.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2591 \cdot 144}{45{,}93 \cdot 0{,}100} = 812.$$

Berechnet: 6 . 132 = 792.

II. Angewandtes Bromoform: 44,518 g. Gefrierpunkt desselben: 1,628°.

Angewandte Substanz: 0,2911 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,512°. Depression

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2911 \cdot 144}{44{,}518 \cdot 0{,}116} = 811.$$

Berechnet: 6 . 132 = 792.

Substanz I ist bei der Condensation mit Oxalsäure erhalten, Substanz II mit Schwefelsäure und wie vorauszusehen war, stellen beide ein 6faches Polymeres dar.

4-6-Dimethylcumaron.

Die bei der Condensation von asymmetrischem meta-Xylenoxylacetal mit schmelzender Oxalsäure erhaltenen polymeren Klumpen wurden nach dem Trocknen zerrieben

und mit kochendem Alkohol behandelt, wobei alles in Lösung ging, wozu allerdings eine beträchtliche Menge des Lösungsmittels von nöten war. Beim Abkühlen schieden sich reichliche Mengen hellgefärbter Flocken ab, die nach dem Abfiltrieren von der dunkelrotbraun gefärbten Lösung und Trocknen ein rötlich gefärbtes Pulver darstellten. Auch nach nochmaligem Auflösen in Alkohol wurde die Substanz wieder in diesem schwach rötlich gefärbten Zustande erhalten. Ein ander Mal war der Körper übrigens auch gelblich gefärbt, so dass die Farbe nicht als etwas charakteristisches angesehen werden kann. Der Zersetzungspunkt des polymeren 4-6-Dimethylcumarons liegt etwa bei 115 °. Die Löslichkeit ist ähnlich der der schon beschriebenen Polymeren, also leicht löslich in Chloroform und Äther, schwieriger in Benzol, sehr langsam in kaltem Alkohol und Eisessig. In der Wärme ist es in den letzten beiden Lösungsmitteln leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Unter dem Mikroskop zeigte der Körper das schon bekannte kugelige Äussere. Für sich im Fraktionierkolben erhitzt, liefert er ebenfalls die monomere Verbindung zurück, wovon ich mich durch das dargestellte Pikrat mit dem Schmelzpunkt 78°[1] überzeugte.

Analyse:

0,2074 g angewandte Substanz lieferten 0,1270 g Wasser und 0,6230 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,85 %	H = 6,80 %
C = 82,19 %.	C = 81,91 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 62,755 g. Gefrierpunkt desselben: 1,614 °.

---

[1] Ber. 30, 1700.

I. Angewandte Substanz: 0,2134 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,561 °. Depression: 0,053 °

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2134 \cdot 144}{62{,}755 \cdot 0{,}053} = 923.$$

Das Molekulargewicht des 4-6-Dimethylcumarons ist 146, und also das obiger gefundenen Zahl entsprechende Vielfache das Sechsfache = 876.

II. Angewandte Substanz: 0,2641 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,482 °. Depression 0,079 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2641 \cdot 144}{62{,}755 \cdot 0{,}079} = 770.$$

Berechnet: $6 \cdot 146 = 876$.

Das Mittel aus I und II ist 846.

3-4-6-Trimethylcumaron.

Ausser dem eingangs ja ausführlicher beschriebenen krystallisierten und 3fach molekularen Polymeren gelang es mir im Laufe der Arbeit, auch noch das den anderen Polymeren analoge 6fache Polymere zu isolieren. Es wird dies wohl mit dem von vornherein stets erhaltenen schmierigen Harz identisch sein, doch bekam ich es erst, als ich das Pseudocumenoxylacetal mit gekühlter Schwefelsäure kondensierte. Es blieb dabei die ganze Masse von vornherein fast weiss gefärbt und durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol gelang es mir, neben dem krystallisierten Polymeren einen Körper zu erhalten, der in allen seinen Eigenschaften auch mit seinem Aussehen unter dem Mikroskop den homologen Polymeren mit 6fachem Molekül völlig ähnelt. Der Fusionspunkt lag etwa bei 100 °. Die Menge der Substanz war jedoch gegenüber dem anderen Polymeren nur gering.

Analyse:

0,1088 g angewandte Substanz lieferten 0,0784 g Wasser und 0,3315 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 7,50 %	H = 8,01 %
C = 82,50 %.	C = 83,10 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 48,245 g. Gefrierpunkt desselben: 1,642 °.

Angewandte Substanz: 0,0710 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,618 °. Depression: 0,024 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}0710 \cdot 144}{48{,}245 \cdot 0{,}024} = 874.$$

Berechnet: $6 \cdot 160 = 960$.

Da die Zahl etwas niedrig ist, so ist die Substanz vielleicht noch durch Teile des krystallisierten Polymeren verunreinigt.

4 - Isopropylcumaron.

Dieses bei der Condensation von Para-isopropylphenoxylacetal mit gekühlter Schwefelsäure erhaltene Polymere wurde in der üblichen Weise mit heissem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten abschied, gereinigt. Es stellt ein bräunlich gefärbtes Pulver dar, das ziemlich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Äther und Benzol löslich ist. Sein Fusionspunkt liegt ebenfalls bei 100 ° herum. Unter dem Mikroskop zeigt es die bekannte kugelige Form.

Analyse:

0,1045 g angewandte Substanz gaben 0,0712 g Wasser und 0,3139 Kohlensäure.

Gefunden:	Berechnet:
H = 7,56 %	H = 7,50 %
C = 81,93 %.	C = 82,50 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 50,670 g. Gefrierpunkt desselben: 3,536 °.

I. Angewandte Substanz: 0,2547 g. Gefrierpunkt der Lösung: 3,450 °. Depression: 0,086 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2547 \cdot 144}{50{,}670 \cdot 0{,}086} = 841.$$

Berechnet: $6 \cdot 160 = 960$.

II. Angewandte Substanz: 0,1692 g. Gefrierpunkt der Lösung: 3,396 °. Depression: 0,054 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1692 \cdot 144}{50{,}670 \cdot 0{,}054} = 894.$$

Berechnet: $6 \cdot 16 = 960$.

Also liegt auch hier das 6fache Molekül vor.

4 - Tertiärbuthylcumaron.

Die sich bei der Condensation auch hier bildenden polymeren Massen wurden durch wiederholtes Lösen in heissem Alkohol und Abscheiden daraus durch Einengen soweit als möglich gereinigt und stellten darnach ein hellgelbbraunes, ein anderes Mal etwas grünlich gefärbtes Pulver dar, das unter dem Mikroskop die bekannten Kugeln zeigt. Das Verhalten beim Erhitzen, sowie die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den schon beschriebenen 6fachen Polymeren, auch zeigte die Verbindung wie alle anderen keinen klaren Schmelzpunkt.

Analyse:

0,1521 g angewandte Substanz lieferten 0,1071 g Wasser und 0,4598 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 8,04 %	H = 7,83 %
C = 82,75 %.	C = 82,47 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 42,62 g. Gefrierpunkt desselben: 1,558 °.

I. Angewandte Substanz: 0,5208 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,388 °. Depression: 0,170 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}5208 \cdot 144}{42{,}62 \cdot 0{,}170.} = 1035.$$

Berechnet: $6 \cdot 174 = 1044$.

II. Angewandte Substanz: 0,2042 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,312 °. Depression: 0,076 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2042 \cdot 144}{42{,}62 \cdot 0{,}076} = 908.$$

Berechnet: $6 \cdot 174 = 1044$.

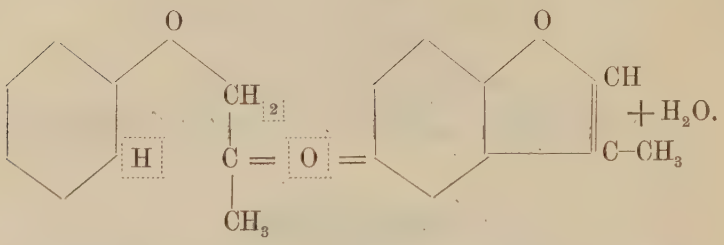
Also auch hier hat sich das 6fache Molekül gebildet.

2-Methylcumaron.

Um festzustellen, ob ein im Furanring methyliertes Cumaron bei seiner Darstellung ein analoges Polymeres liefert, wurde das schon länger bekannte 2- oder β-Methylcumaron gewählt. Dasselbe entsteht in weit besserer Ausbeute als die im Benzolring substituierten Cumarone durch Condensation des aus Phenolnatrium und Monochloraceton erhaltenen Phenacetols mit concentrierter Schwefelsäure. Es erweisen sich damit die im Furanring substituierten Cumarone als weit beständiger als diejenigen, deren Substituent im Benzolring sitzt.

Zur Darstellung des β-Methylcumarons und gleichzeitig des Polymeren desselben, das sich bei der Condensation bildet, wurden 10 g Phenacetol mit etwa der gleichen Menge konzentrierter abgekühlter Schwefelsäure behandelt, indem ich das Phenacetol allmählich unter fortwährender Kühlung hinzufügte, nach kurzer Einwirkungsdauer mit Wasser verdünnte und den Inhalt des Kolbens der Destillation mit Wasserdämpfen unterwarf. Es ging ein Öl über, das schwerer als Wasser war, und einen an gewöhnliches Cumaron erinnernden Geruch hatte. Nach dem Ausäthern und dem Verdunsten des Äthers, das aus einem kleinen Kolben mit niedrigem Ansatzrohr in kleinen Portionen geschah, zeigte sich ein Öl als Rückstand, das bei 184°—190° siedete, während der Siedepunkt des β-Methylcumarons bei 188° liegen soll. Die gebildete Menge betrug 0,5 g, war also eine relativ

gute Ausbeute. Die Gleichung veranschaulicht den Gang der Reaktion:



Das im Kolben zurückgebliebene Polymere schmolz im heissen Wasser und wurde beim Erkalten hart und spröde, indem es weissliche Klumpen bildete, die nach dem Trocknen in heissem Alkohol leicht löslich waren. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen und Erkalten weissliche Flocken ab, die getrocknet ein hell gefärbtes Pulver bildeten, das unter dem Mikroskop sich als nicht krystallinisch erwies, vielmehr das schon häufiger beobachtete kugelförmige Äussere zeigte. In Äther und Chloroform ist die Substanz sehr leicht löslich. Am Sonnenlicht nimmt sie allmählich eine violette Färbung an. Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung brachte den Beweis, dass der Körper das gewünschte polymere β- oder 2-Methylcumaron sei.

0,0654 g angewandte Substanz lieferten 0,0356 g Wasser und 0,1952 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,06 %	H = 6,51 %
C = 81,81 %.	C = 81,39 %.

Die grössere Beständigkeit des 2-Methylcumarons zeigte sich auch bei der trockenen Destillation des Polymeren, wobei in verhältnismässig guter Menge das monomere Cumaron zurückerhalten wurde. 1 g Polymeres wurde destilliert; es ging neben Wasser ziemlich viel hell gefärbtes Öl über, das mit starkem Alkali geschüttelt und

dann ausgeäthert wurde. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, dessen Menge etwa 0,3 g betrug, Bromwasser momentan entfärbte und sich auch durch seinen charakteristischen Geruch als Cumaron, 2-Methylcumaron erwies. Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert, wobei nach dem Verdunsten des Äthers Spuren von durch seinen Geruch, sowie durch die Violettfärbung von Eisenchloridlösung kenntlichen Phenols hinterblieben, wobei unermittelt blieb, ob Phenol oder ein Homologes desselben gebildet worden war.

Die Molekulargewichtsbestimmung des bei der Condensation mit Schwefelsäure erhaltenen polymeren 2-Methylcumarons ergab, dass auch hier ein 6faches Molekül vorlag.

Angewandtes Bromoform: 41,57 g. Gefrierpunkt desselben: 1,550 °.

Angewandte Substanz: 0,0562 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,523 °. Depression: 0,027 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}0562 \cdot 144}{41{,}57 \cdot 0{,}027} = 721.$$

Berechnet: $6 \cdot 132 = 792$.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf homologe Cumarone erhaltene Polymere.

Wie schon eingangs der Abhandlung erwähnt, treten bei Einwirkung von Schwefelsäure auf die Cumarone selbst ganz andere Verhältnisse in Bezug auf die Grösse der Moleküle ein. Nachstehend ist vor allem das Verhalten des Cumarons selbst sowie einiger Homologen, teils im Benzolkern, teils im Furanring substituiert, beschrieben.

Cumaron.

Fittig und Ebert[1] sowie Krämer und Spilker[2] geben an, dass Cumaron durch concentrierte Mineralsäuren sofort verharzt werde. Letztere haben das sich dabei bildende Harz als Paracumaron bezeichnet, das in Äther und Benzol sehr leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sei und der Formel $(C_8 H_6 O)x$ entspräche. Ausserdem weisen sie darauf hin, dass daneben sich, namentlich bei Anwendung von viel Säure ein zweites, in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt zu bilden scheine, das sie jedoch nicht näher untersucht haben. An anderer Stelle[3] gelegentlich des Indens, das sie überhaupt in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure als ganz analog dem Cumaron sich verhaltend schildern, weisen sie darauf hin, dass letzteres, unlösliches Produkt stark schwefelhaltig gewesen sei, überhaupt die letzten Anteile der Schwefelsäure sehr schwer auch aus dem löslichen Produkt entfernbar seien. Die Angabe Fittig und Eberts,[4] dass ein Tropfen Schwefelsäure momentan verharzend auf die ganze Masse des Cumarons einwirke, fand ich nicht bestätigt. 10 g Cumaron wurden mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es trat eine schwach rötlich weisse Färbung ein, die sich auch innerhalb dreier Tage, sowie auf Zusatz von noch einigen Tropfen Schwefelsäure nicht verstärkte, wenigstens nicht wesentlich. Erst grössere Mengen Schwefelsäure bewirkten unter tief dunkelroter Färbung Polymerisation zu klumpigen Gebilden. Dabei trat ein schwacher, doch deutlich wahrnehmbarer und durch die Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier bestätigter Geruch nach schwefliger Säure auf, der darauf hinwies, dass neben einer blossen Polymerisation auch noch andere Reaktionen auftraten.

[1] Ann. 226, 354.
[2] Ber. 23, 81.
[3] Ber. 23, 3276.
[4] Ann. 226, 354.

Auf Zusatz von Wasser wurde die vorher dunkelrot gefärbte Masse, die fast fest war, rein weiss. Diese weissen klumpigen Substanzen wurden jedoch sowohl beim Trocknen an der Luft als auch im Exsikkator wieder gefärbt, wobei sie bald violett, bald gelblich, bald rötlich wurden. Auch erwies sich die Substanz trotz sorgfältigsten Auswaschens als schwefelhaltig, was durch Zusammenschmelzen mit metallischem Natrium und nachheriger Violettfärbung von Nitroprussidnatriumslösung bestätigt wurde. Erwärmte man das Produkt mit konzentrierter Schwefelsäure, so trat äusserst starker, nicht, wie Krämer und Spilker angeben, schwacher Geruch nach schwefliger Säure ein. Auch zeigte das erhaltene Produkt durch sein ungleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, dass es durchaus keine einheitliche Substanz sei, vielmehr zum mindesten aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt sei. In Äther, kaltem und heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig war stets nur ein Teil löslich, während ein anderer Teil, der allerdings immer nur verschwindend klein war, zurückblieb. Dieser letztere Anteil war es auch, der die Schwefelreaktion des Gesammtpolymeren bewirkte, während die lösliche Substanz schwefelfrei war. Es wird wohl der Körper sein, den auch Krämer und Spilker angeben, doch gelang es mir in der Folge niemals, auch nicht bei Anwendung von viel Schwefelsäure ihn, in irgend wie beträchtlichen Mengen zu erhalten. Dagegen hatte er sich stets, wenn auch nur spurenweise, gebildet.

Ein irgendwie krystallisiertes Produkt zu erhalten war nicht möglich, vielmehr zeigten die Substanzen unter dem Mikroskop ein den früheren Beobachtungen ganz ähnliches Aussehen, nämlich kugelige Gebilde. Doch zeigte das Verhalten der Produkte beim Erhitzen, dass man in der That hier ein Polymeres vor sich hatte. Ich destillierte 10 g durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Cumaron erhaltenes, trockenes und

schwefelfreies Polymeres vorsichtig unter gewöhnlichem Druck. Das dunkel gefärbte, brenzlich riechende Öl, das neben etwas Wasser in der Vorlage sich sammelte, während im Kolben eine reichliche Menge kohliger Rückstände blieb, wurde mit starker Kalilauge andauernd geschüttelt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Dampfstrom destilliert, wobei eine beträchtliche Menge helles Öl überging, das, aus der Vorlage ausgeäthert, sich als reines Cumaron erwies. Es waren nicht ganz 3 g. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterliess nach dem Abdunsten Spuren von öliger Substanz. Dieselbe erwies sich durch Geruch und Violettfärbung von Eisenchloridlösung als Phenol. Von dem zurückerhaltenen Cumaron wurde noch das Pikrat dargestellt, das den richtigen Schmelzpunkt 103 ° hatte.

Da es von Interesse war, zu wissen, wie das Molekül des nach den Angaben von Krämer und Spilker durch konzentrierte Schwefelsäure erhaltenen Polymeren zusammengesetzt sei, so wurde versucht, dasselbe in reinem und analysenfähigem Zustand zu erhalten. Cumaron wurde mit möglichst wenig konzentrierter Schwefelsäure nur kurze Zeit behandelt und die Masse sodann mit viel Wasser versetzt und gekocht. Die gebildeten Klumpen zerfielen hierbei und wurden fast weiss, das in Spuren noch unveränderte Cumaron entwich mit den Wasserdämpfen. Nach dem Filtrieren und sorgfältigem Auswaschen erwies sich das hinterbliebene feinkörnige Pulver als völlig schwefelfrei, überhaupt als anscheinend einheitliche Substanz. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1882 g angewandte Substanz erbrachten 0,1128 g Wasser und 0,5335 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 5,08 %	H = 5,29 %
C = 81,36 %.	C = 81,17 %.

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde ebenfalls Bromoform als Lösungsmittel verwandt.

Angewandtes Bromoform: 52,03 g. Gefrierpunkt desselben: 1,614 °.

I. Angewandte Substanz: 0,1280 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,54 °. Depression: 0,074 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1280 \cdot 144}{52{,}03 \cdot 0{,}074} = 478.$$

Das Molekulargewicht des Cumarons ist 118, obige Zahl entspricht also dem 4fachen Molekül = 472.

II. Angewandte Substanz: 0,2291 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,420 °. Depression: 0,120 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2291 \cdot 144}{52{,}03 \cdot 0{,}120} = 528.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472$.

Da die Lösung in Bromoform etwas getrübt war, anscheinend also Spuren eines in Bromoform unlöslichen Produktes enthielt, so wurde eine neue Menge Cumaron mit concentrierter Schwefelsäure polymerisiert, das Polymere mit Chloroform behandelt, wobei nicht alles in Lösung ging, die Chloroformlösung verdunstet und das so erhaltene schwach violett gefärbte Pulver nach dem Trocknen zu einer neuen Molekulargewichtsbestimmung benutzt.

Angewandtes Bromoform: 50,00 g Gefrierpunkt desselben: 1,614 °.

I. Angewandte Substanz: 0,2239 g. Gefrierpunkt der Lösuug: 1,484 °. Depression: 130 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2239 \cdot 144}{50{,}00 \cdot 130} = 496.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472$.

II. Angewandte Substanz: 0,1120 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,418 °. Depression: 0,066 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1120 \cdot 144}{50{,}00 \cdot 0{,}066} = 488.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472$.

Das Molekül des durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Cumaron erhaltenen Polymeren scheint also das vierfache zu sein.

Es wurde noch eine zweite Bestimmung zur grösseren Sicherheit ausgeführt und zwar von einer unabhängig von der ersten Substanz erhaltenen Menge. Auch geschah die Bestimmung erst 3—4 Monate nach Herstellung.

Angewandtes Bromoform: 46,04 g. Gefrierpunkt des Bromoforms: 1,624 °.

I. Angewandte Substanz: 0,1853 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,558 °. Depression: 0,066 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1853 \cdot 144}{46{,}04 \cdot 0{,}066} = 878.$$

Das 4fache Molekül ist 472, obiger Wert entspricht aber am besten dem 8fachen Molekül = 944.

Es wurde zur Kontrole eine zweite Menge derselben Substanz, die jedoch bei einer anderen Herstellung erhalten war, eingewogen. Von der zur ersten Bestimmung benutzten 4fach molekularen Substanzprobe war leider keine genügende Menge zur Verfügung.

II. Angewandte Substanz: 0.2002 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,485 °. Depression: 0,073 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2002 \cdot 144}{46{,}04 \cdot 0{,}073} = 857.$$

Berechnet: $8 \cdot 118 = 944$.

Beide gefundenen Werte geben wenigstens annähernd das 8fache Molekül. Es fragt sich nun, ob dieses 8fache Polymere sofort bei der Polymerisation entsteht oder sich erst mit der Zeit aus dem 4fachen umgewandelt hat. Da beide zuletzt untersuchten Polymeren circa 3—4 Monate vorher dargestellt waren, so konnten beide Fälle möglich sein. Es wurde daher eine frische Probe dargestellt, dieses Mal unter starker Abkühlung, was bei den früheren Darstellungen nicht geschehen war. Das gebildete Polymere wurde zwecks Reinigung in Chloroform gelöst,

woraus es durch Alkohol, in dem es ja weit weniger löslich, wieder ausgeschieden wurde.

Angewandtes Bromoform: 47,40 g. Gefrierpunkt desselben: 1,618 °.

I. Angewandte Substanz: 0,3310 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,288 °. Depression: 0,330 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}3310 \cdot 144}{47{,}40 \cdot 0{,}330} = 304.$$

Das 4fache Molekül ist 472, obige Zahl entspricht aber höchstens dem 3fachen mit 354.

II. Angewandte Substanz: 0,2208 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,135 °. Depression: 0,153 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2208 \cdot 144}{47{,}40 \cdot 0{,}153} = 438.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472$.

Zahl I scheint, als ganz ausserhalb des berechneten Wertes liegend, falsch zu sein, vielleicht auf einem Wäge- oder Ablesungsfehler beruhend. Die Richtigkeit von Bestimmung II aber vorausgesetzt, liegt hier also wiederum das 4fache Molekül vor. Ich erhielt die Substanz aus dem Bromoform vermittelst Alkohol als rein weisses Pulver zurück. Übrigens hatte es seinen Fusionspunkt bei 230 °—240 °, bei welcher Temperatur die Substanz unter Aufblähen und Bräunen schmilzt, während merkwürdiger Weise die Körper mit 8fachem Molekül sich schon bei 130 °—140 ° zersetzten. Dagegen waren Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen nicht zu finden.

Es galt nun die Bedingungen zu erforschen, unter welchen Umständen jedes dieser beiden polymeren Produkte sich bildet und ob sich eventuell das eine in das andere überführen lässt. Das nächstliegende war nun, dass die Bildung von der jeweiligen Temperatur abhängig ist.

Ich stellte daher folgende Versuche an:

In durch eine geeignete Kältemischung auf — 18 ° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure trug ich ebenfalls

gekühltes Cumaron ein und zwar jeweils nur in kleinen Mengen. Hierbei verharzte das Cumaron wie immer, jedoch trat dabei fast gar keine Färbung ein. Nach kurzer Einwirkungsdauer trug ich das Gemisch in auf — 10 ° gekühlte Kochsalzlösung ein, wobei sich das polymere Cumaron in Gestalt weisser Flocken abschied, die abfiltrirt und gut ausgewaschen wurden. Das so erhaltene Produkt hatte seinen Fusionspunkt bei etwa 230 °—240 ° und war nur in Chloroform und Benzol relativ leicht löslich, allerdings unter Zurücklassung geringer Spuren von Unlöslichem, während es in Äther, Alkohol, wenigstens in der Kälte, sowie in anderen geläufigen Lösungsmitteln nur schwer löslich war, am leichtesten noch in Äther. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass es mir nie, wie Krämer und Spilker angeben, gelungen ist, ein in Alkohol und Äther leicht lösliches Produkt zu erhalten. Desgleichen habe ich andererseits nie, ob ich nun viel oder wenig Schwefelsäure anwandte nach dieser Methode, bei der ich das Cumaron unverdünnt liess, in nennenswerther Weise ein Produkt erhalten, das in allen Lösungsmitteln unlöslich war. Spuren eines derartigen Körpers erhielt ich allerdings jedesmal.

Zwecks völliger Reinigung des erhaltenen Körpers löste ich ihn in Benzol und fällte ihn daraus mit Alkohol. Ich erhielt das Polymere als rein weisses Pulver, das in seinem Verhalten sich jedoch keineswegs von den schon in Händen gehabten Proben, wenigstens des 4fachen Polymeren unterschied.

Es sei hier erwähnt, dass das früher erhaltene 8fache Polymere, das, nebenbei bemerkt, nicht unter Kühlung dargestellt war, schon weit niedriger, etwa bei 130 ° seinen Fusionspunkt hatte, auch anscheinend in sämmtlichen Lösungsmitteln etwas löslicher war.

Unter dem Mikroskop zeigte obiges in starker Kälte erhaltene Polymere das bekannte Äussere. Die anfangs gehegte Hoffnung, vielleicht in so starker Kälte noch ein

niedriger molekulares, vielleicht krystallisiertes Polymere zu erhalten, war dadurch schon stark hinfällig geworden. Wie nun die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, lag in der That wieder das 4fache Molekül vor.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 46,46 g. Gefrierpunkt desselben: 1,690 °.

I. Angewandte Substanz: 0,1659 g. Dieselbe war ganz in der Kälte behandelt.

Gefrierpunkt der Lösung: 1,580 °. Depression: 0,110 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1659 \cdot 144}{46{,}46 \cdot 0{,}110} = 467.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472$.

II. Angewandte Substanz: 0,1745 g. Dieselbe war einige Zeit auf 100 ° erhitzt worden, um festzustellen, ob dabei etwa eine Umlagerung in das 8fache Molekül eintrat.

Gefrierpunkt der Lösung: 1,460 °. Depression: 0,120 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1745 \cdot 144}{46{,}46 \cdot 0{,}120} = 450.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472$.

Es war also durch einfaches Erhitzen auf 100 ° keine Veränderung der Substanz eingetreten.

Es wurde nunmehr das 4fache Polymere mit concentrierter Schwefelsäure auf 60 ° erhitzt und zwar eine Viertelstunde. Hierbei trat schwache Färbung ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtriert. Die Substanz zeigte in Bezug auf Fusionspunkt und Löslichkeitsverhältnisse keine Veränderung, nur schien sich wiederum ein kleiner Anteil des unlöslichen Produktes gebildet zu haben. Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dass, wenn überhaupt eine Veränderung, dieselbe nur in sehr geringem Maasse eingetreten sein konnte.

Angewandtes Bromoform: 45,860 g. Gefrierpunkt desselben: 3,530 °.

Angewandte Substanz: 0,1509 g. Gefrierpunkt der Lösung: 3,450 °. Depression: 0,080 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1509 \cdot 144}{45{,}86 \cdot 0{,}080^{\circ}} = 592.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472.$

$8 \cdot 118 = 944.$

Am nächsten kommt obige Zahl ja dem 5fachen Molekül mit 590, die Bildung desselben dürfte jedoch wohl ausgeschlossen sein. Vielmehr ist die Differenz wohl in der Hauptsache auf einen Fehler in der Bestimmung zurückzuführen. Vielleicht waren auch Spuren in das 8fache Molekül umgewandelt.

Eine zweite Probe des 4fachen Polymeren wurde einige Zeit mit Schwefelsäure auf 120 ° erhitzt. Hierbei trat tiefrote Färbung ein und es ging so gut wie alles in Lösung. Auch schied sich auf Wasserzusatz nichts wieder ab. Es war also wohl alles Polymere zur Sulfosäure umgewandelt. Durch Abstumpfen mit Bariumkarbonat gelang es mir nun nach dem Abfiltrieren des gebildeten Bariumsulfats und Eindampfen des Filtrats daraus anscheinend das Bariumsalz der Sulfosäure durch Alkoholzusatz abzuscheiden, und dürfte vielleicht auf diese Weise ein Weg gefunden sein, zu Oxycumaronen zu gelangen. Doch wurde diese Sache, als ausserhalb des Bereichs der Arbeit liegend, nicht weiter verfolgt.

Es wurde nun Cumaron bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt. Das erhaltene, schwach rötlich gefärbte Produkt, wurde gereinigt und die Molekulargrösse bestimmt. Es hatte das 8fache Molekül.

Angewandtes Bromoform: 40,28 g. Gefrierpunkt desselben: 3,515 °.

Angewandte Substanz: 0,4500 g. Gefrierpunkt der Lösung: 3,338 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}4500 \cdot 144}{40{,}28 \cdot 0{,}177} = 907.$$

Berechnet: $8 \cdot 118 = 944$.

Zwecks grösserer Sicherheit zog ich zur Ausführung der Molekulargewichts-Bestimmung hier noch ein zweites Lösungsmittel heran und zwar Benzol, worin diese Polymeren ähnlich wie im Bromoform löslich sind. Zur Ausführung der Bestimmung wurde eine neue Menge bei gewöhnlicher Temperatur polymerisiertes Cumaron frisch dargestellt und gereinigt. Die Molekulardepression des Benzols ist 50.

Angewandtes Benzol: 19,975 g. Gefrierpunkt desselben: 2,650 °.

I. Angewandte Substanz: 0,2985 g. Gefrierpunkt der Lösung: 2,522°. Depression: 0,049 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2985 \cdot 50}{19{,}975 \cdot 0{,}079} = 945.$$

Berechnet: $8 \cdot 118 = 944$.

II. Angewandte Substanz: 0,1911 g. Gefrierpunkt der Lösung: 2,571 °. Depression: 0,079 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1911 \cdot 50}{19{,}975 \cdot 0{,}049} = 975.$$

Berechnet: $8 \cdot 118 = 944$.

Auch von dem schon untersuchten 4fach polymeren Cumaron führte ich noch eine Molekularbestimmung in Benzolverdünnung aus.

Angewandtes Benzol: 16,345 g. Gefrierpunkt desselben: 2,630 °.

Angewandte Substanz: 0,2654 g. Gefrierpunkt der Lösung: 2,468 °. Depression: 0,162 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2654 \cdot 50}{16{,}345 \cdot 0{,}162} = 501.$$

Berechnet: $4 \cdot 118 = 472$.

Das Endergebnis der Untersuchungen über die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Cumaron in unverdünntem Zustand ist demnach folgendes. Zunächst

bildet sich im wesentlichen nur ein Produkt, ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper trat stets nur in verschwindend kleiner Menge auf. Und zwar bildet sich entweder ein Polymeres von 4fachem oder 8fachem Molekül. Beide unterscheiden sich äusserlich nur sehr wenig, der Fusionspunkt beider differiert zwar, ist aber wesentlichen Schwankungen unterworfen. Wie aber aus den verschiedenen Molekulargewichtsbestimmungen mit Sicherheit hervorgeht, ist die Substanz anscheinend einheitlich und besteht wohl nie aus einem Gemisch beider Polymeren. Da nun der Versuch, wenn auch nicht sicher, zeigt, dass das niedrigere Molekül nicht in das höhere überzuführen ist, so ist anzunehmen, dass beide in ihrer inneren Konstitution völlig verschieden sind. Die jeweilige Bildung ist wahrscheinlich abhängig von der Temperatur, doch ist die genaue Grenze natürlich nicht festzustellen.

Erst nachdem Herr Dr. Spilker die Freundlichkeit hatte, Herrn Dr. Stoermer seine Methode zur Darstellung des polymeren unlöslichen Cumarons mitzuteilen, war ich in den Stand gesetzt, diesen Körper in grösserer Menge zu erhalten und seine Eigenschaften, die teilweise schon von Krämer und Spilker[1] angegeben sind, zu beobachten.

Eine 15—20 %ige Lösung von Cumaron in Benzol wurde mit 25 % Schwefelsäure von 100 % lebhaft und längere Zeit geschüttelt, das sofort entstehende, klumpige, rot gefärbte Gemenge wiederholt mit Benzol ausgewaschen, am besten durch Schütteln damit und jedesmaligem Absitzen. Dann wurde die Masse in viel Wasser eingetragen, wobei die rote Farbe alsbald verschwand. Es wurde abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Benzol längere Zeit ausgewaschen. Die anfangs weiche, breiige Masse stellte nach dem Trocknen ein leichtes, hartes Pulver dar, von schwach gelblich brauner Farbe. Ich erhielt davon 8 g aus 10 g angewandtem Cumaron gleich

[1] Ber. 23, 81.

80 %. Eine Probe wurde mit wasserfreiem Benzol 48 Stunden, eine andere mit Chloroform hingestellt. Von beiden war keine Spur in Lösung gegangen. Das gleiche war mit Äther sowie den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln der Fall. Auch erwies sich der Körper als unschmelzbar.

Eine Prüfung der völlig trockenen Substanz auf Schwefel ergab, dass beträchtliche Mengen davon vorhanden seien. Dessen Gegenwart zeigte sich auch bei der trockenen Destillation. Es wurden hierzu, um die eventuell sich bildenden Destillationsprodukte besser fassen zu können, nach einigen Vorversuchen gleich grössere Mengen, 54 g des unlöslichen Produktes verwandt. Ich destillierte sie in Portionen von etwa je 10 g aus einer Retorte. Es entwickelte sich eine Menge schweflige Säure, auch Schwefelwasserstoff war durch Geruch sowie durch Schwärzung von Bleipapier nachweisbar. Daneben destillierte elementarer Schwefel über, ein bräunlich gefärbtes und brenzlich riechendes Öl und vor allem viel Wasser. Der Inhalt der Retorte bräunte und schwärzte sich allmählich, ohne zu schmelzen und ohne sein Volumen zu vermindern. Schliesslich, als nichts mehr überging, bestand er aus poröser Kohle.

Das Destillationsprodukt wurde mit Wasserdämpfen behandelt und zwar längere Zeit, um etwa gebildetes Phenol mit überzutreiben. Das Übergangene wurde zunächst alkalisch gemacht, dann ausgeäthert. Der Äther hinterliess nach dem Trocknen neben langen Krystallnadeln in ganz geringer Menge einige Tropfen Öl, die vielleicht Cumaron waren, wenigstens erinnerte der Geruch daran. Nach dem Ausäthern wurde die alkalische Lösung angesäuert und wiederum ausgeäthert, doch war absolut kein Phenol nachweisbar. In dem nach der Destillation mit Wasserdämpfen hinterbliebenen Rückstand war, namentlich an den Wandungen des Kolbens anhaftend, eine bräunliche Masse hinterblieben, die zunächst mit

wenig Alkohol und Äther behandelt wurde, wobei vieles der Verunreinigungen anscheinend entfernt wurde. Das nunmehr Hinterbleibende wurde mit viel wasserfreiem Äther, worin es, wenn auch verhältnismässig schwer, löslich war, behandelt und schied sich daraus in Form langer etwas gelblich gefärbter Nadeln wieder aus. Leider erwiesen sich diese ebenso wie die aus dem alkalischen Destillat erhaltenen Krystalle als Schwefel. Die Ausbeute an diesem unlöslichen Produkt betrug, wie oben erwähnt, etwa 80 %. Der Rest des angewandten Cumarons musste sich also in irgend einer Form in dem abfiltrierten Benzol befinden. In der That schied sich daraus mit Alkohol und Wasser nach dem Abdestillieren des Benzols ein zähes Harz aus, wohl aus dem löslichen Polymeren zusammen mit unverändertem Cumaron bestehend.

Um festzustellen, ob die Bildung des unlöslichen Polymeren, welche Bezeichnung wohl nunmehr mit einem Fragezeichen zu versehen ist, vielleicht von der Gegenwart des Benzols abhängig ist, wurde ein analoger Versuch in Ligroin gemacht. Die Verhältnisse wurden genau wie beim Benzol gewählt. Auf Zusatz der Schwefelsäure bildeten sich rote Klumpen, die mit Ligroin ausgewaschen und in Wasser eingetragen wurden. Die jetzt weissgelblich gefärbte Substanz wurde nunmehr filtriert und mit Wasser und Alkohol längere Zeit ausgewaschen, sodann getrocknet. In Äther war ein Teil löslich, ein anderer nicht und letzterer war schwefelhaltig, desgleichen in Benzol und Chloroform. Es lag also anscheinend ein Gemisch von löslichem und unlöslichem Produkt vor. 5 g wurden im Soxlethschen Apparat 10 Stunden mit Benzol ausgezogen; es hinterblieben 4,4 g unlösliche, schwefelhaltige Substanz.

Auch als ich drittens das Cumaron mit Cumol, dessen Siedepunkt etwa dieselbe Höhe hat wie der des Cumarons, verdünnte, trat das Gleiche ein. Es bildete

sich fast quantitativ die unlösliche Verbindung, die ebenfalls Schwefel enthielt.

Es musste nunmehr angenommen werden, dass die Bildung des unlöslichen, unschmelzbaren, schwefelhaltigen Produktes durch die Anwendung der 100 %igen Schwefelsäure bewirkt sei. Es wurde daher ein ganz analoger Versuch mit Cumaron in Benzolverdünnung und gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure angestellt. Das Benzol färbte sich zuerst nur rot, erst nach einigen Minuten trat die Abscheidung eines roten pulvrigen Produktes ein, das sich allmählich vermehrte. Das Benzol wurde darnach abgesogen, das rote Produkt, das übrigens schon an der Luft langsam weiss wird, mit Benzol ausgewaschen, in viel Wasser eingetragen und hernach abfiltriert und getrocknet. Es war fast weiss bis gelblichrot, war völlig unlöslich und unschmelzbar, erwies sich ausserdem wiederum als schwefelhaltig. Zur Kontrolle wurde die gleiche Schwefelsäure unter starker Kühlung mit unverdünntem Cumaron zusammengebracht. Das Reaktionsgemisch, mit Wasser in der üblichen Weise behandelt, gab schliesslich das schon früher erhaltene weisse Pulver, das auf seine Löslichkeit untersucht wurde. Die erhaltenen 7 g gingen bis auf mininale Spuren, kaum 0,1 g in Chloroform in Lösung.

Weiter wurde ein Versuch gemacht mit 95 %iger Schwefelsäure und Cumaron, das in den bisher angewendeten Verhältnissen mit Benzol verdünnt war. Die Einwirkung ist nur ganz allmählich. Zuerst färbte sich das Benzol nur schwach rötlich, während die Schwefelsäure sich nach dem Absitzen immer unten wieder abschied. Nach und nach wurde die Schwefelsäure durch rötlich gefärbte Abscheidungen etwas dicklicher. Am anderen Tage war eine ziemliche Menge flockiger Substanz abgesondert, die in der üblichen Weise behandelt wurde und sich als unlöslich in Benzol und Chloroform erwies. Also auch hier hatte sich das unlösliche Produkt gebildet.

Schliesslich liess ich noch rauchende Schwefelsäure auf unverdünntes Cumaron einwirken und prüfte das erhaltene Polymere auf seine Löslichkeit. Es war bis auf geringe Spuren alles löslich. Dass die Bildung der unlöslichen Modifikation nicht, wie Krämer und Spilker meinen, durch die Menge der angewandten Schwefelsäure bedingt ist, hatte ich schon früher ausprobiert. Hier sei noch folgender Versuch angegeben:

Lösliches polymeres Cumaron wurde mit viel concentrierter Schwefelsäure 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei das Meiste in Lösung ging, während der Rest unverändert blieb, d. h. nach wie vor löslich war.

Das mit concentrierter Schwefelsäure aus Cumaron, letzteres sowohl mit Benzol als auch mit Petroläther etc. verdünnt, erhaltene unlösliche Produkt erweist sich sonach vor allem durch sein Verhalten bei der trockenen Destillation als durchaus verschieden von der löslichen Verbindung, die als polymeres Cumaron erkannt wurde. Daneben ist vor allem noch charakteristisch der reichliche Schwefelgehalt, der auf keinen Fall als durch die nur mechanisch anhaftende Schwefelsäure bewirkt, betrachtet werden kann. Das Produkt, das in keiner Weise zur näheren Untersuchung einlud, ist somit nicht als ein weiteres Polymeres des Cumarons zu betrachten. Wie ist nun die Bildung dieser unlöslichen Substanz in Benzol, Ligroin etc. zu erklären, während doch aus unverdünntem Cumaron und concentrierter Schwefelsäure bis auf geringe Spuren unlöslichen Produktes stets das oder die löslichen Polymeren entstehen? Ist sie abhängig von der Verdünnung durch Lösungsmittel und von der Stärke der angewandten Schwefelsäure? Beide Fragen dürften wohl durch vorstehend beschriebene Versuche beantwortet sein, erstere im bejahenden, letztere im verneinenden Sinne. Es bliebe noch übrig, festzustellen, in wie weit die Mengenverhältnisse des angewandten Verdünnungsmittels in Betracht kommen.

Wie weiter oben bemerkt, betrug die Ausbeute an unlöslicher Substanz bei Anwendung von 15—20 Teilen Cumarons auf 85—80 Teile Benzol 80 %. Ich wandte nun Benzol und Cumaron zu gleichen Teilen an, trug den dicken Brei direkt in Wasser ein und verjagte das Benzol durch längeres Kochen. Aus 2,5 g Cumaron erhielt ich 2,2 g feste Substanz, die im Soxlethschen Extraktionsapparat längere Zeit mit Benzol behandelt wurde. Es hinterblieb 1 g Unlösliches, während das gelöste Polymere aus dem Benzol mit etwas über ein Gramm wiedergewonnen werden konnte. Es waren sonach hier nur 40 % des angewandten Cumarons in die unlösliche Modifikation übergeführt. Augenscheinlich ist also die Menge des Verdünnungsmittels von Bedeutung für die Masse der gebildeten unlöslichen Substanz, worauf aber die ganz gegen Erwarten und Regel eintretende Wirkung des Verdünnungsmittels beruht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Bemerkenswert erscheint die Thatsache, dass das Cumaron sich auch von selbst bei längerem Stehen, vielleicht mit Beihülfe des Lichtes, polymerisiert. Eine Probe von Cumaron, das schon längere Zeit gestanden hatte, zeigte nämlich auf Alkoholzusatz eine deutliche Trübung, ohne dass allerdings eine direkte Abscheidung von Substanz eintrat. Als ich aber die vorhandenen 100 g Cumaron bis auf etwa 5 g abdestillierte und den Rückstand nunmehr mit Alkohol versetzte, schied sich ein weisslich gelbes Pulver ab, das, wie die spätere Untersuchung zeigte, polymeres Cumaron war. Das Destillat blieb auf Alkoholzusatz klar, nach etwa zwei Monaten, während es dem Lichte ausgesetzt gestanden hatte, gab es aber mit Alkohol schon wieder eine Trübung, auch war die nach dem frischen Destillieren völlig farblose Flüssigkeit inzwischen gelb geworden. Die Menge des aus den 100 g erhaltenen Polymeren war sehr gering, sie betrug nur 0,25 g, so dass ich zunächst

die Molekulargewichts-Bestimmungen ausführen musste, bei denen ich die Substanz aus dem Lösungsmittel, hier Benzol, wieder gewinnen konnte. Daran schloss sich die Analyse:

0,1255 g Substanz gaben 0,608 g Wasser und 0,3726 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 5,08 %	H = 5,39 %
C = 81,36 %.	C = 80,99 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

I. Angewandtes Benzol: 18,00 g. Gefrierpunkt desselben: 2,408 °.

Angewandte Substanz: 0,2212 g. Gefrierpunkt der Lösung: 2,317 °. Depression: 0,091 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}2212 \cdot 50}{18{,}00 \cdot 0{,}091} = 675.$$

Berechnet: 6 . 118 = 708.

II. Angewandtes Benzol: 18,05 g. Gefrierpunkt desselben: 2,681 °.

Angewandte Substanz: 0,1612 g. Gefrierpunkt der Lösung: 2,618 °. Depression: 0,063 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1612 \cdot 50}{18{,}05 \cdot 0{,}063} = 720.$$

Berechnet: 6 . 118 = 708.

Dieses sich von selbst bildende Polymere hat, wie man sieht, ein 6faches Molekül, ist also merkwürdiger Weise gleich dem sich bei der Condensation entstehenden 6fachen Polymeren, mit dem es auch in seinen übrigen Eigenschaften, z. B. seiner leichten Löslichkeit in Äther übereinstimmt.

5 - Methylcumaron.

Wie oben beschrieben, erwies sich das Molekül des durch Schwefelsäure aus Cumaron bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Polymeren als 8fach zusammen-

gesetzt. Um nun festzustellen, ob ein höheres Homologes sich in gleicher Weise durch Schwefelsäure zum 8fachen Molekül polymerisieren liess, liess ich Schwefelsäure auf 5-Methylcumaron einwirken. Bei vorsichtigem Eintragen von nur wenig Schwefelsäure trat sofort Dunkelrotfärbung ein; die sich bildenden Klumpen wurden jedoch auf Wasserzusatz fast völlig entfärbt. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellte das Produkt ein hellgelb bis hellbraun gefärbtes Pulver dar, das löslich war in Alkohol, heissem Eisessig, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Äther. Es schienen sich jedoch auch hier geringe Spuren einer zweiten, vielleicht schwefelhaltigen Verbindung gebildet zu haben, da alle Lösungen mehr oder minder schwach getrübt waren. Aus Alkohol und Äther gelang es, ein fast weisses Pulver abzuscheiden, das sich laut Analyse als relativ reiner polymerer Körper erwies.

0,1521 g angewandte Substanz lieferten 0,0861 g Wasser und 0,4537 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,06 %	H = 6,29 %
C = 81,81 %.	C = 81,37 %.

Der Fusionspunkt lag bei circa 130 °. Unter dem Mikroskop bot sich wieder das bekannte Bild. Auch regenerierte der Körper beim Erhitzen für sich die monomere Verbindung.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 34,168 g. Gefrierpunkt desselben: 1,619 °.

I. Angewandte Substanz: 0,1895 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,540 °. Depression: 0,079 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1895 \cdot 144}{34{,}168 \cdot 0{,}079} = 1010.$$

Am nächsten kommt obiger Zahl das 8fache Molekül = 8 . 132 = 1056. Es hat sich hier also, da

nicht in der Kälte gearbeitet worden war, das 8fache Molekül gebildet.

II. Angewandte Substanz: 0,1029 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,496 °. Depression: 0,044 °.

$$m = \frac{100 \,.\, 0{,}1029 \,.\, 144}{34{,}168 \,.\, 0{,}044} = 985.$$

Berechnet: 8 . 132 = 1056.

Auch die zweite Bestimmung deutet auf ein 8faches Molekül hin.

4 - 6 - Dimethylcumaron.

Dieses Mal wurde unter Kühlung gearbeitet. Ich erhielt das polymere 4-6-Dimethylcumaron als rein weissen Körper, indem ich 1½ g 4 - 6 - Dimethylcumaron mit circa 2 g concentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung zusammenbrachte und das Gemisch alsdann in Wasser eingoss. Um es völlig rein zu erhalten, löste ich es in Chloroform, worin es leicht löslich, und fällte es daraus mit Alkohol wieder aus. Es bildete ein rein weisses Pulver, dessen Zersetzungspunkt zwischen 210 ° und 220 ° liegt und unter dem Mikroskop den nun schon zur Genüge bekannten Anblick bot. Es ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer dagegen in Alkohol.

Analyse:

0,1011 g angewandte Substanz gaben 0,0629 g Wasser und 0,3039 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,85 %	H = 6,89 %
C = 82,19 %.	C = 82,03 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 45,135 g. Gefrierpunkt desselben: 1,683 °.

Angewandte Substanz: 0,0840 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,635 °. Depression: 0,048 °.

$$m = \frac{100 \,.\, 0{,}0840 \,.\, 144}{45{,}135 \,.\, 0{,}048} = 558.$$

Berechnet: $4 \,.\, 146 = 584$.

Eine zweite Bestimmung konnte wegen mangelnder Substanz nicht ausgeführt werden.

3-4-6-Trimethylcumaron.

Nach den bisherigen Resultaten war die Hoffnung, dass das polymere Trimethylcumaron auch in dieser Reihe eine Ausnahme bilden und ein krystallisiertes Produkt geben würde, immerhin zweifelhaft. In der That verhielt es sich genau wie die bisher untersuchten Homologen und bildete in der Kälte ein vierfaches Molekül.

1,2 g 3-4-6-Trimethylcumaron wurden in unter 0° abgekühlte Schwefelsäure allmählich eingetragen und das tiefrot gefärbte Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt. Es schieden sich unter Verschwinden der roten Farbe weissliche Klumpen ab, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen sich als noch etwas klebrig erwiesen. Anscheinend war noch nicht alles Cumaron verändert worden. Die Klumpen wurden in Äther, worin sie sehr leicht löslich waren, gelöst. Auf Alkoholzusatz schieden sich beim allmählichen Verdunsten flockige, krystallinisch aussehende Gebilde ab, sodass mir beim ersten Anblick der Gedanke aufkam, es möchte sich hier das schon bekannte krystallisierte polymere Trimethylcumaron gebildet haben. Nach dem Trocknen auf der Thonplatte stellte die Substanz ein rein weisses Pulver dar, das erst bei oder über 210° allmählich zusammenschmolz, auch unter dem Mikroskop sich als nicht krystallisiert erwies, vielmehr das übliche kugelige Äussere zeigte, also nicht mit dem krystallisierten Polymeren identisch war. Der Körper ist auch in heissem Alkohol nicht leicht, dagegen in Äther und Chloroform leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,0922 g angewandte Substanz lieferten 0,0631 g Wasser und 0,2780 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 7,50 %	H = 7,61 %
C = 82,50 %.	C = 82,21 %.

Molekulargewichts-Bestimmung:

Angewandtes Bromoform: 44,96 g. Gefrierpunkt desselben: 1,263 °.

Angewandte Substanz: 0,0272 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,248 °. Depression: 0,015 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}0272 \cdot 144}{44{,}96 \cdot 0{,}015} = 580.$$

Berechnet: $4 \cdot 160 = 640$.

II. Angewandte Substanz: 0,0143 g. Gefrierpunkt der Lösung: 1,240 °. Depression: 0,008 °.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}0143 \cdot 144}{44{,}96 \cdot 0{,}008} = 572.$$

Berechnet: $4 \cdot 116 = 640$.

Es ist demnach anzunehmen, dass das aus dem 3-4-6-Trimethylcumaron mit abgekühlter Schwefelsäure erhaltene Polymere ein 4faches Molekül besitzt, doch ist wegen der geringen Menge der verwendbaren Substanz die Fehlerquelle beim Ablesen des Thermometers derart gross, dass die Bestimmung wohl kaum als eine exakt genaue zu bezeichnen ist.

2-Methylcumaron.

Es galt noch festzustellen, ob dieses im Furanring substituierte Cumaron gegen Schwefelsäure das gleiche Verhalten zeigt wie die im Benzolkern substituierten. Ich liess also auf 2,2 g 2-Methylcumaron, das ich aus 15 g Phenacetol, also in relativ guter Ausbeute durch

Condensation mittelst gekühlter Schwefelsäure[1] erhielt, ebenfalls unter starker Kühlung concentrierte Schwefelsäure einwirken und zwar auf die Dauer einer Minute. Das rotgefärbte Gemisch wurde dann in Wasser eingetragen, wobei sich das gebildete Polymere in Gestalt weisslich gelber Klumpen abschied, die jedoch noch sehr klebrig waren, auch noch stark nach 2-Methylcumaron rochen, ein Zeichen, dass noch nicht alles Cumaron polymerisiert war. Es zeigt dies aufs neue, dass die im Furanring substituierten Cumarone weit beständiger sind gegen Schwefelsäure. Die polymeren Produkte wurden mit Wasserdämpfen behandelt, um das unveränderte Cumaron zu entfernen. Die nunmehr festen Klumpen erwiesen sich als löslich in Alkohol und Äther, weit leichter jedoch in einer Mischung beider. Beim Eindampfen der Lösung und auf Wasserzusatz schied sich das Polymere nunmehr in Gestalt weisslich gelber Flocken ab, deren Fusionspunkt bei zirka 200° lag. Ich erhielt zirka 0,18 g des Polymeren. Es wurde damit zunächst die Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt und darauf der Körper aus dem Bromoform zur Analyse wiedergewonnen.

0,1023 g angewandte Substanz lieferten 0,0543 g Wasser und 0,3053 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 6,06 %	H = 5,89 %
C = 81,81 %.	C = 81,38 %.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Es war anzunehmen, dass der Körper das 4fache Molekül besitzen würde. In der That war dies, wie die Bestimmung zeigt, der Fall.

---

[1] Stoermer: Ber. 28, 1254.

Angewandtes Bromoform: 43,795 g. Gefrierpunkt desselben 3,464°.

Angewandte Substanz: 0,1763 g. Gefrierpunkt der Lösung: 3,354°. Depression: 0,110°.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}1763 \cdot 144}{43{,}795 \cdot 0{,}110^{0}} = 527.$$

Berechnet: 4 . 132 = 528.

Versuch, das Monobromid des Cumarons zu polymerisieren.

Cumaron addiert bekanntlich sehr leicht 1-Molekül Brom. Während aber das Dibromid wenig beständig ist, erweist sich das Monobromid als eine wohl charakterisierte Verbindung.[1] Ich versuchte nun, um eventuell auf diese Weise eine bessere, vielleicht krystallisierte Verbindung zu erhalten, dieses Monobromcumaron ebenfalls zu polymerisieren. 10 g Cumaron wurden mit Bromwasser so lange geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, die Flüssigkeit wurde dann ausgeäthert und der getrocknete Rückstand des Äthers mit alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Bei der nunmehrigen Destillation mit Wasserdämpfen ging ziemlich viel Öl über, welches ausgeäthert wurde und beim Fraktionieren grösstenteils zwischen 218° und 230° überging. Der Siedepunkt des Monobromcumarons soll bei 218°—220° liegen, nach mehrmaligem Fraktionieren hatte die Substanz denselben. Ich behandelte nunmehr einen Teil des Monobromids mit konzentrierter, einen anderen mit 90%iger Schwefelsäure. Es trat zwar eine

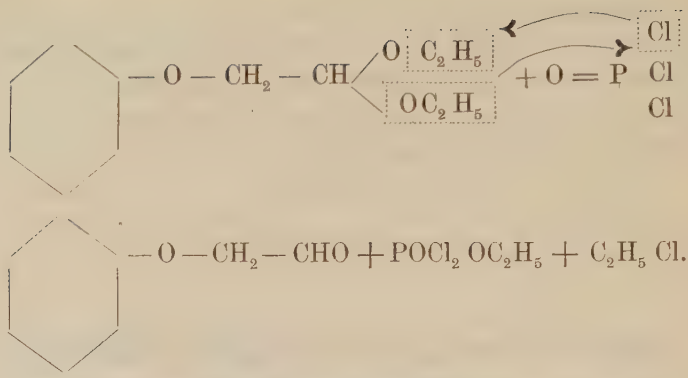
[1] Ann. 226, 354. B. 23, 79.

Rotfärbung ein, doch bildeten sich keine polymeren Klumpen, vielmehr schied sich auf Wasserzusatz das Öl immer wieder unverändert ab. Die Rotfärbung rührte wohl von Spuren beigemengten Cumarons her. Die Versuche wurden mehrmals, auch unter Erwärmen wiederholt.

Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenoxylacetale.

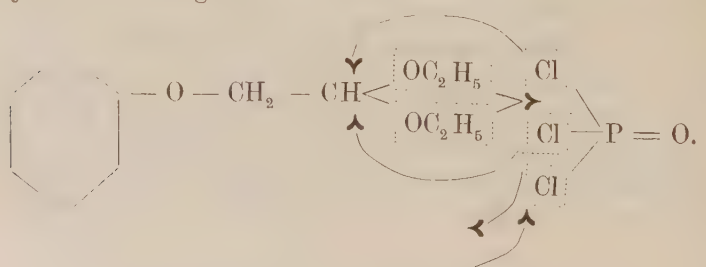
5 g Pseudocumenoxylacetal und 3,5 g Phosphoroxychlorid wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade zusammengebracht. Es trat zunächst Rotfärbung ein, darnach wurde die Flüssigkeit dunkel, es erfolgte eine heftige Reaktion, wobei viel Salzsäure entwich. Nachdem das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht war, wobei das nicht verbrauchte Phosphoroxychlorid sich zersetzte, behandelte ich es mit Wasserdämpfen. In der Vorlage sammelte sich ein wenig Öl an, das jedoch kaum Cumaron war, vielmehr schien es unverändertes Acetal, vielleicht auch Aldehyd zu sein, doch war eine nähere Identifizierung der Substanz wegen der geringen Menge nicht möglich. Um nun die anscheinend zu heftige Reaktion herabzumildern, wiederholte ich den Versuch, indem ich mit Äther verdünnte.

5 g Pseudocumenoxylacetal, 3,5 g Phosphoroxychlorid und 50 ccm wasserfreien Äthers wurden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 3 Stunden lang gekocht. Falls man annimmt, dass bei der Reaktion sich der Aldehyd bildet, kann sie nur im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Um also das gebildete Chloräthyl nachzuweisen, leitete ich die beim Kochen am Rückflusskühler sich bildende Gase durch Kalilauge zur Absorption etwaiger Salzsäure und liess sie durch eine feine Spitze austreten. Jedoch sämtliche auftretenden Gasblasen wurden durch die Kalilauge absorbiert und liess sich in derselben nach einiger Zeit eine reichliche Menge Chlor als Beweis für gebildete Salzsäure nachweisen. Chloräthyl trat überhaupt nicht auf. Der Äther wurde dann abdestilliert, der Rückstand vorsichtig alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es ging einiges Öl über, das nach dem Ausäthern und Verdunstenlassen des Äthers bei 280°—285° überdestillierte, also höchst wahrscheinlich unverändertes Acetal war.

Eine weitere Möglichkeit der Einwirkung von Phosphoroxychlorid ist folgende:



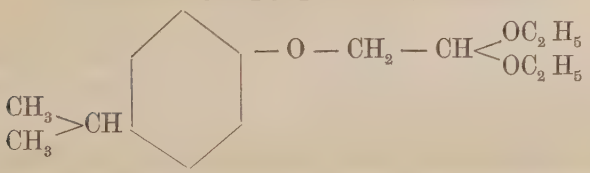
$$3\,C_6H_5OCH_2CH(OC_2H_5)_2 + 2\,POCl_3 = 3\,C_6H_5OCH_2CHCl_2 + 2\,PO(OC_2H_5)_3.$$

Doch war in dem erhaltenen Produkt keinerlei Chlor nachweisbar.

Es scheint also keinerlei Einwirkung des Phosphoroxychlorides als solches weder im gewünschten noch in einem anderen fassbaren Sinne stattzuhaben. Auch bei längerem Kochen sowie bei Anwendung anderer Acetale erzielte ich keine Resultate, nur erhielt ich zum Beispiel beim Paratertiärbutylphenoxylacetal eine beträchtliche Menge des betreffenden Aldehydhydrats, dessen Bildung wohl so erklärt werden kann, dass bei der Zersetzung des Phosphoroxychlorides mit Wasser oder Alkali die freiwerdende Salzsäure in statu nascendi in diesem Sinne spontan verseifend wirkt.

Über die Einwirkung von Monochloracetal auf Paraisopropylphenol.

Para-isopropylphenoxylacetal.



30 g Para-isopropylphenol vom richtigen Siedepunkt 228°—229° wurden mit 5,9 g in absolutem Alkohol zu Natriumäthylat gelöstem Natrium und mit 39 g Monochloracetal in Schiessröhren 24 Stunden auf 200 g erhitzt. Der Inhalt der Röhren, der eine goldgelbe Farbe angenommen hatte und reichliche Mengen von abgeschiedenem Kochsalz enthielt, wurde zunächst mit Wassar, darauf mit Alkali geschüttelt, und das sich abscheidende Öl nach dem Trocknen der fraktionierten Destillation unterworfen. Ich erhielt das Acetal in reinem Zustande als fast farblose,

schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 287° bis 288° unc. unter gewöhnlichem Druck unzersetzt siedete.

Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich.

$$(CH_3)_2\,CH\,.\,C_6H_4\,ONa + CH_2\,ClCH\,(OC_2H_5)_2 =$$
$$NaCl + (CH_3)_2\,CH\,.\,C_6H_4\,OCH_2\,.\,CH\,(OC_2H_5)_2.$$

Die Ausbeute betrug 40 g = 72 % der Theorie.

Die Analyse bestätigte die Reinheit des Körpers.

Angewandte Substanz: 0,2455.

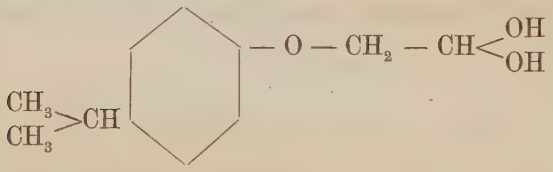
Gefunden:

0,2145 H_2O = 9,71 % H. 0,6408 CO_2 = 71,18 % C.

Berechnet:

9,52 % H. 71,42 % C.

Para-isopropylphenoxylacetaldehydhydrat.



Dieser Aldehyd wurde nach der allgemein üblichen Darstellungsweise[1] erhalten. 10 g des Acetals wurden mit 100 ccm Wasser und zirka 10 Tropfen konz. Schwefelsäure längere Zeit, etwa 5 Stunden lang, am Rückflusskühler gekocht, und der Kolbeninhalt mit Wasserdämpfen destilliert. Es ging, wenn auch verhältnismässig schwierig, eine reichliche Menge Öl über, das in der Vorlage auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Zwecks etwaiger Gewinnung des Aldehyds in festem Zustande wurde das Öl nochmals einer Destillation im Dampfstrom unterzogen, und die erst übergehenden Anteile, die möglicher Weise noch unverändertes Acetal enthalten konnten, für sich aufgefangen. Doch auch jetzt blieb die Substanz ein dick-

[1] Pommeranz, Monatshefte für Chemie XV, 739.

flüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, das auch bei längerem Abkühlen nicht fest wurde, sich aber durch seine Reaktionen als der gewünschte Aldehyd erwies. So reduzierte der Körper Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung. Als letztes Mittel, den Aldehyd im festen Aggregatzustand zu erhalten, schlug ich den Weg über die Bisulfitverbindung ein. Der Aldehyd wurde mit 40 %iger Bisulfitlösung im Überschuss eingedampft. Bei stärkerem Konzentrieren schieden sich namentlich nach dem Erkalten reichliche Mengen weisser blättriger Krystalle ab, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurden. Daraus wurde dann vermittelst verdünnter Salzsäure der Aldehyd wieder in Freiheit gesetzt, der auch jetzt, trotz nochmaligem Übertreiben mit Wasserdämpfen, sich als das gleiche dickflüssige Öl zurückbildete. In der Kältemischung gesteht dieses zu einer glasigen durhsichtigen Masse, die beim Herausnehmen jedoch sofort wieder flüssig wurde. Der Aldehyd hat einen intensiven, nicht unangenehmen Geruch.

Die Ausbeute war 6,8 g = 78 % der Theorie.

Die Bildung des Aldehyds verläuft nach der Formel:

$$C_3H_7 . C_6H_4 OCH_2 . CH(OC_2H_5)_2 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + C_3H_7 . C_6H_4 OCH_2 CH(OH)_2.$$

Die Analyse entsprach der Formel:

0,0909 g Substanz ergaben 0,0676 g Wasser und 0,2257 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,34 %	C = 67,71 %
H = 8,16 %.	H = 8,26 %.

Para-isopropylphenoxylacetaldoxim.

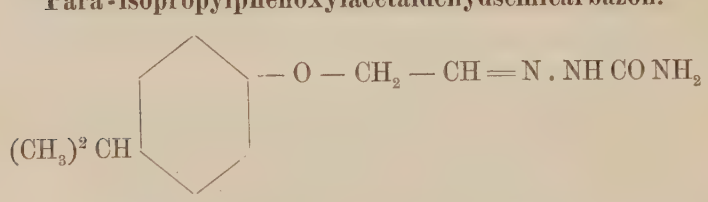
Von Derivaten des Aldehyds wurde zunächst versucht, das Oxim darzustellen, doch gelang es nicht, dasselbe in festem charakterisierbarem Zustand zu erhalten. Der Aldehyd wurde mit starker Kalilauge und einem grossen

Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin gekocht, die Substanz dann zur Entfernung etwa unveränderten Aldehyds ausgeäthert und mit verdünnter Essigsäure vorsichtig angesäuert. Doch erfolgte nur eine schmierige ölige Ausscheidung.

Para-isopropylphenoxylacetaldehydphenylhydrazon.

Den gleichen Misserfolg hatte ich mit der Darstellung des Phenylhydrazons, das ich auf dem üblichen Wege zu erhalten versuchte, jedoch nur als rötlich gefärbtes Öl bekam, das an der Luft sich ständig dunkler färbte. Dagegen waren Semikarbazon und Thiosemikarbazon beide sehr leicht erhältlich.

Para-isopropylphenoxylacetaldehydsemicarbazon.



Die Umsetzung des Aldehyds mit Semikarbazid erfolgt nach der Gleichung:

$$C_3H_7CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2CH(OH)_2 + H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 =$$
$$C_3H_7CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2CH \quad N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + 2\,H_2O.$$

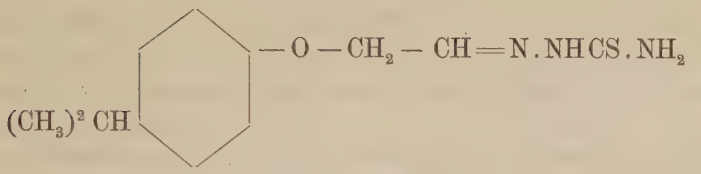
Salzsaures Semikarbazid und Natriumacetat, beides in wässriger Lösung, wurden mit Aldehyd gekocht unter häufigem Schütteln. Beim Erkalten fielen nach kurzer Zeit weisse, blättrige Krystalle aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Körper ist geruchlos und leicht in Alkohol oder Äther löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 127—128 °.

Analyse:

0,1013 g Substanz lieferten bei 19° C. und 765 mm Barometerstand 15,7 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,87 %.	N = 17,93 %.

Thiosemicarbazon.



Dasselbe wurde analog dem Semikarbazon mit salzsaurem Thiosemikarbazid erhalten. Die Reaktion folgt der Gleichung:

$C_3H_7CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2\,CH(OH)_2 + H_2N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 =$
$C_3H_7CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_2\,CH = N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2 + 2\,H_2O.$

Der Körper schied sich jedoch zuerst ölig ab und erstarrte erst nach einiger Zeit. Aus verdünntem Alkohol erhielt ich beim Absaugen im Exsikkator farblose Nadeln, leicht in Alkohol und Äther löslich, vom Schmelzpunkt 95°.

Analyse:

0,1371 g Substanz lieferten 0,1259 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,74 %.	S = 12,63 %.

4-Isopropylcumaron.

Ich schlug zur Darstellung den an anderer Stelle ausführlicher beschriebenen Weg ein, dass ich das Acetal mit abgekühlter Schwefelsäure condensierte, wobei sich die ganze Masse gleichzeitig polymerisierte, und das getrocknete Polymere in kleinen Portionen destillierte. Bei der Condensation mit Schwefelsäure nahm die ganze Masse eine tiefviolette Färbung an, die auf Wasserzusatz

verschwand und in ein weissliches Graubraun überging. Beim Destillieren des Polymeren bildete sich ein dunkles Öl, das in der früher beschriebenen Weise mehrmals mit starkem Alkali behandelt wurde. Aus 8 g Polymeren erhielt ich so 1 g des gewünschten Cumarons, während aus den alkalischen Rückständen zurückgebildetes Phenol sich abscheiden liess. Das 4-Isopropylcumaron stellt ein hellgelb gefärbtes, dickflüssiges, im Geruch an die homologen Cumarone erinnerndes Öl dar, dessen Siedepunkt bei 235 ° liegt. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es beim Erwärmen eine schön bordeauxrote Färbung. Sein spezifisches Gewicht ist 1,055 bei 19,4 ° C. Der Brechungsindex ist 1,5499 bei 19,4 ° C. Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion, wobei folgende Formel zu Grunde gelegt wurde:

$$M = \frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d}$$

wobei n der Brechungsindex, P das Molekulargewicht und d die Dichte ist. Der gefundene Wert ist 48,41 während sich für die Formel $C_{11}H_{12}O$ ber. 48,25 berechnet.

Die Untersuchung wurde in dem physikalischen Institut zu Rostock unter der liebenswürdigen Anleitung des Professors Herrn Dr. Matthiessen ausgeführt. Ich fühle mich veranlasst an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung dem Herrn Professor Dr. Matthiessen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Analyse des Cumarons ergab folgende Werte:
0,1137 g Substanz lieferten 0,0780 H_2O und 0,3429 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,50 %	C = 82,24 %
H = 7,50 %.	H = 7,61 %.

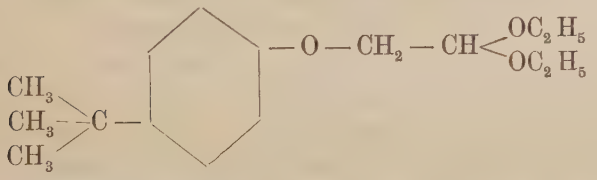
Pikrat des 4-Isopropylcumarons.

Es wurde versucht, ein Pikrat darzustellen. Molekulare Mengen von Pikrinsäure und Cumaron wurden

zusammengeschmolzen, und das Gemisch in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich sodann hellgelb gefärbte Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben schmolzen bei zirka 115 °, während der Schmelzpunkt der Pikrinsäure bei 122,5 ° liegt. Die Stickstoff-Bestimmung zeigte jedoch, dass der Körper wohl nur aus fast reiner Pikrinsäure bestand. Ich erhielt aus 0,1060 g angewandter Substanz 15,7 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 25 ° und 765,5 mm Druck = 16,9 %. Das Pikrat müsste 10,7 % N enthalten, während Pikrinsäure selbst einen 18,3 %igen Gehalt an Stickstoff hat.

Über die Einwirkung von Monochloracetal auf Para-tertiärbutylphenol.

Para-tertiärbutylphenoxylacetal.



43 g Para-tertiärbutylphenol vom richtigen Schmelzpunkt, 6,6 g Natrium und 43 g Monochloracetal, alles in alkoholischer Lösung, wurden im Schiessofen 24 Stunden auf 180 ° erhitzt. Nach dem Ausschütteln mit Kalilauge ergab sich das Acetal als eine bei 299,5 ° C. siedende und unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, die im Geruch an Acetaldehyd erinnert. Die Ausbeute betrug 50 g, während theoretisch eine solche von 77 g erwartet werden musste. Bei einer zweiten Darstellung betrug die Ausbeute sogar 70 %. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

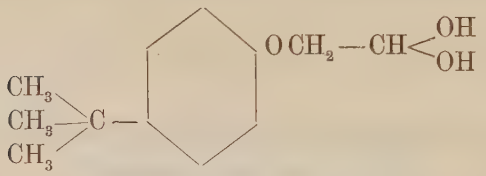
$$C_4H_9 . C_6H_4 . ONa + Cl CH_2 . CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$C_4H_9 . C_6H_4 OCH_2 . CH(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Analyse:

0,1415 g Substanz gaben 0,1282 g Wasser und 0,3741 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 10,06 %	H = 9,80 %
C = 72,18 %.	C = 72,10 %.

Para-tertiärbutylphenoxylacetaldehydhydrat.



10 g Para-tertiärbutylphenoxylacetal, 100 g Wasser und 10 Tropfen concentrierte Schwefelsäure wurden 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim darauf erfolgenden Übertreiben mit Wasserdämpfen ging das Hydrat des Aldehyds in öligen Tropfen über, die alsbald in der Vorlage gallertartig erstarrten. Auch beim Versuch, den Körper durch nochmaliges Übertreiben mit Wasserdampf zu reinigen und zur wirklichen Krystallisation zu bringen, ergaben sich wieder die gleichen gallertartigen Klumpen, die in grösseren Stücken einen seifenartigen Habitus besitzen. Ein genauer Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, doch liegt derselbe sehr niedrig. Grössere Stücke zerflossen bei zirka 30°. Der Aldehyd besitzt einen angenehmen, blumenartigen Geruch, der sehr anhaftend ist. Die Ausbeute betrug annähernd 5 g. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$(CH_3)^3C . C_6H_4 . OCH_2 . CH(OC_2H_5)^2 + 2\,H_2O =$$
$$(CH_3)^3C . C_6H_4 . OCH_2 . CH(OH)^2 + 2\,C_2H_5 . OH.$$

Analyse:

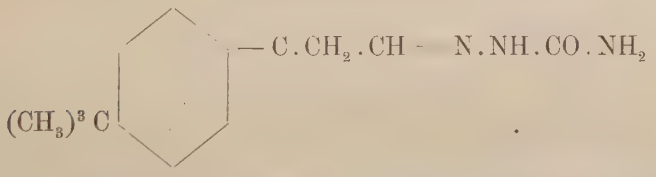
0,2484 g Substanz lieferten 0,1949 g Wasser und 0,6154 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 8,57 %	H = 8,72 %
C = 68,57 %.	C = 68,67 %.

Nachzutragen ist noch, dass der Aldehyd leicht eine Bisulfitverbindung bildet sowie die übrigen allgemeinen Reaktionen der Aldehyde zeigt. Die Bisulfitverbindung entsteht leicht durch einfaches Schütteln einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit Bisulfitlösung in Gestalt weisser Nadeln.

Von Derivaten des Aldehyds waren Oxim und Phenylhydrazon auf keine Weise in krystallisiertem Zustande zu erhalten, vielmehr entstanden beide stets als ölige, mehr oder weniger verschmierte Flüssigkeiten, deren nähere Untersuchung unterlassen wurde. Dagegen waren sowohl Semikarbazon wie auch Thiosemikarbazon sehr leicht auf dem üblichen Wege erhältlich.

Semicarbazon.



Das Semikarbazon bildet weisse leichte Nadeln, die bei 162° schmelzen. Es ist leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich dagegen in Wasser.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

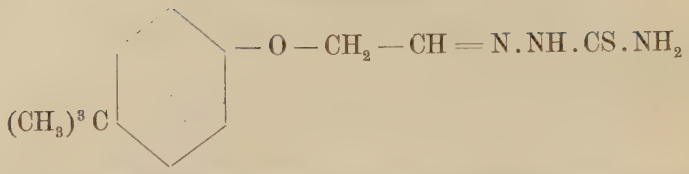
$$C_4H_9 . C_6H_4 . OCH_2 . CH(OH)_2 + H_2N . NH . CO . NH_2 = C_4H_9 . C_6H_4 . OCH_2 . CH = N . NH . CO . NH_2 + 2\,H_2O.$$

Analyse:

0,0713 g Substanz ergaben bei 20° und 763 mm Barometerstand 10,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,26 %.	N = 17,39 %.

Thiocarbazon.



Dasselbe stellt schöne weisse Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 115° liegt. Es ist unlöslich in Wasser, während es sich in Alkohol oder Äther leicht auflöst.

Folgende Gleichung giebt die Umsetzung:

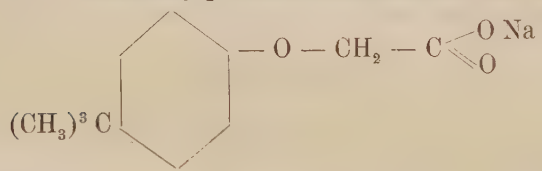
$$C_4H_9 . C_6H_4 . O . CH_2 . CH(OH)_2 + H_2N . NH . CS . NH_2 = C_4H_9 . C_6H_4 . OCH_2 CH = N . NH . CS . NH_2 + 2\,H_2O.$$

Analyse:

0,0910 g Substanz gaben 0,0784 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,07 %.	S = 11,91 %.

Para-tertiärbutylphenoxylessigsaures Natrium.



Da ich grössere Mengen des para-Tertiärbutylphenoxylacetals besass, so versuchte ich auch, die entsprechende Säure darzustellen. Als Oxydationsmittel verwendete ich feuchtes, frisch gefälltes Silberoxyd, dessen Menge ich so wählte, dass ich nicht die freie Säure, sondern gleich deren Silbersalz zu erhalten hoffte, das voraussichtlich in Wasser leichter löslich war als die freie Säure.

Die Reaktion verläuft dann in zwei Phasen:

I. $(CH_3)^3 C . C_6H_4 . OCH_2 . C\langle{}^{H}_{O} + {}^{Ag\,O\,H}_{Ag\,O\,H} =$

$(CH_3)^3 C . C_6H_4 . OCH_2 . COOH + 2\,Ag + H_2O.$

II. $(CH_3)^3 C . C_6 H_4 . OCH_2 . COOH + Ag OH =$
$H_2 O + (CH_3)^3 C . C_6 H_4 . OCH_2 . COO Ag.$

Ich wandte mithin auf 1 Molekül Aldehyd 3 Moleküle Silbernitrat an, das ich mit Natronlauge fällte und einige Zeit auswusch. 5 g Aldehyd und die aus 19 g Silbernitrat erhaltene Menge an feuchtem Silberoxyd wurden mit zirka 250—300 cm Wasser zusammgebracht und zirka 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde dann filtriert, der Rückstand, grösstenteils metallisches Silber, wurde häufig mit heissem Wasser ausgezogen und die vereinigten Filtrate eingeengt. Aus dem Rückstand,[1] den ich mit Salzsäure kochte, erhielt ich dann noch mit Alkohol ein hellgelb gefärbtes Filtrat, doch war es nicht etwa die erhoffte Säure, die darin enthalten war, sondern, wie sich bei näherer Untersuchung erwies, polymeres Para-tertiärbutylcumaron, ein Zeichen, dass noch nicht aller Aldehyd verändert, vielmehr derselbe durch das Kochen mit Salzsäure condensiert und polymerisiert war.

Aus dem zuerst erhaltenen wässrigen Filtrat schieden sich bei stärkerem Eindampfen reichliche Mengen nadelförmiger Krystalle ab, die abfiltriert und getrocknet wurden, sodann aus heissem Wasser nochmals umkrystallisiert wurden. Wider Erwarten enthielt der Körper keine Spur von Silber, durch Verkohlen auf dem Platinblech überzeugte ich mich jedoch, dass die Substanz einen anorganischen Bestandteil enthielt, und zwar Natrium. Statt des erwarteten Silbersalzes hatte ich also das Natriumsalz erhalten, und ist diese Bildung nur so zu erklären, dass das Silberoxyd noch beträchtliche Mengen von Alkali zurückgehalten hatte. Das so erhaltene Natriumsalz stellt feine weisse Nadeln dar und ist unlöslich in Alkohol und Äther. In Wasser löst es sich verhältnismässig leicht und krystallisiert mit $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

[1] Es ist der zuerst erhaltene, silberhaltige Rückstand.

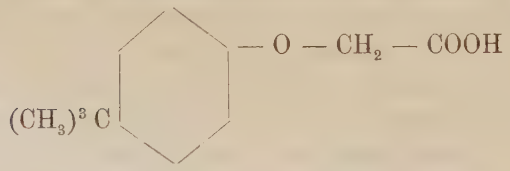
Angewandte Substanz: 0,0619 g Verlust nach dem Erhitzen auf 100° bis zum konstanten Gewicht: 0,0099 g = 16,00 %.

Berechnet auf $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser: 16,36 %.

Natriumbestimmung: 0,0619 g angewandte Substanz gaben 0,0159 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 8,36 %.	8,07 %.

Para-tertiärbutylphenoxylessigsäure.



Die freie Säure wurde erhalten, indem ich die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzte. Es schieden sich sofort etwas gelblich gefärbte Öltröpfchen aus, deren Menge sich bei einigem Eindampfen der Lösung noch vermehrte. Dieselben wurden dann ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein rotgelbes Öl, das jedoch nach längerem Absaugen im Vakuumexsikkator zu büschelförmigen Nadelkrystallen erstarrte. Der Körper wurde sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und stellte nunmehr schwach gelblich gefärbte glänzende Krystalle, die bei 79° bis 80° schmolzen, dar. Die Säure besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch und ist in Wasser nur schwer, dagegen in Alkohol und Äther sehr leicht löslich.

Analyse:

0,1001 g Substanz gaben 0,0707 g Wasser und 0,2558 g Kohlensäure.

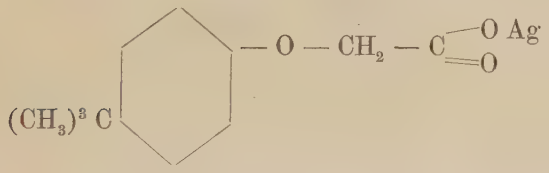
Berechnet:	Gefunden:
H = 7,72 %	H = 7,84 %
C = 69,23 %.	C = 69,72 %.

Ausserdem wurde eine titrimetrische Bestimmung der Säure ausgeführt. Es wurde $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge und zwar im Überschuss angewandt, da die freie Säure in Wasser nicht genügend löslich ist. Der Überschuss wurde dann mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zurücktitriert. Als Indikator diente Phenolphtalein.

Angewandte Substanz: 0,0250 g. Verbraucht: 2,00 ccm $^1/_{10}$ N KOH. Zurücktitriert: 0,79 ccm $^1/_{10}$ N HCl.

Also wirklich verbraucht: 1,21 ccm N KOH. Als notwendig zur Neutralisation der angewandten Säure wurden berechnet: 1,20 ccm $^1/_{10}$ N KOH.

Para-tertiärbutylphenoxylessigsaures Silber.



Das Silbersalz erhielt ich nunmehr leicht, indem ich die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung versetzte. Es fiel sofort weiss, flockig aus und wurde aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Das Salz stellte weisse, glänzende Nadeln dar, ist in Wasser nur schwer, in Alkohol und Äther gar nicht löslich und ist gegen Licht nicht ganz beständig. Es krystallisiert ohne Krystallwasser.

Die Silberbestimmung ergab folgendes:

0,0353 g Substanz lieferte 0,0162 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 34,28 %.	Ag = 34,81 %.

In analoger Weise erhielt ich das

Para-tertiärbutylphenoxylessigsaures Barium.

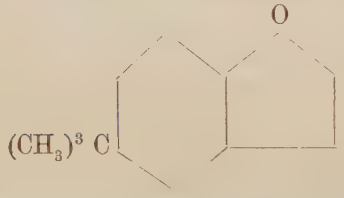
$(C_4H_9 . C_6H_4 . O CH_2 . CO_2)_2 Ba$

durch Umsetzen mit Chlorbarium. Dasselbe schied sich jedoch erst nach einigem Eindunsten der wässrigen Lösung in weissen blättrigen Krystallen ab, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Alkohol und Äther und krystallisiert ohne Krystallwasser.

Die Bariumbestimmung ergab folgendes: 0,2101 g angewandte Substanz lieferten 0,0877 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 24,86 %.	Ba = 24,57 %.

Tertiärbutylcumaron.



Ich versuchte dieses Cumaron zunächst nach der bekannten Methode vermittelst Chlorzink und Eisessig zu erhalten. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen erhielt ich relativ beträchtliche Mengen eines, durch seinen äusserst intensiven Geruch gekennzeichneten, in der Vorlage zum Teil schon in schönen weissen Nadeln erstarrenden Körpers. Ich bekam am Ende aus 30 g Acetal 3,8 g des krystallisierten Produktes, das bei 94° schmolz und bei 232—234° siedete. Leider erwies es sich bei näherer Betrachtung als aus nichts anderem, als wieder zurückgebildetem Para-tertiärbutylphenol bestehend, dem durch geringe Mengen anhaftenden Cumarons der veränderte Geruch verliehen war. Das vermeintliche Cumaron löste sich nämlich glatt

in Alkali auf, und decken sich sowohl Schmelzpunkt als auch Siedepunkt mit denen des Phenols, die bei 98° beziehentlich 236° liegen. Das wohl nebenbei gebildete flüssige Cumaron war in die Thonplatten etc. hineingegangen. Das gleiche Resultat lieferte mir der Versuch, durch das früher ausführlicher beschriebene Verfahren vermittelst schmelzender wasserfreier Oxalsäure zum Ziele zu gelangen. Auch hier war das Endprodukt im wesentlichen eine Menge des als Ausgangsmaterial benutzten Phenols.

Eine derartige bei der Condensation der Acetale eintretende Rückbildung der Phenole beobachtete ich übrigens ausser in diesem Falle nur einmal bei Darstellung des Trimethylcumarons nach der Chlorzink-Eisessigmethode. Auch dort war das zuerst für ein festes Cumaron angesehene Produkt nichts weiter als Pseudocumenol. Das vermeintliche feste Trimethylcumaron schmolz bei 68° und siedete bei 236°, während die entsprechenden Zahlen für Pseudocumenol 71° und 234° bis 235° sind.

Zur Erlangung des 4-Tertiärbutylcumarons schlug ich nunmehr den eingangs beschriebenen Weg über das durch gekühlte Schwefelsäure aus dem Acetal erhaltene Polymere ein. Aus 10 g Polymeren bekam ich 1 g eines dicken, etwas gefärbten Öles, das nunmehr das wirkliche Para-4-Tertiärbutylcumaron darstellt. Daneben hatten sich beträchtliche Mengen, etwa 2 g des Phenols, zurückgebildet.

Das 4-Tertiärbutylcumaron stellt also, wie erwähnt, ein dickes Öl dar, das einen sehr intensiven anhaftenden Geruch hat, der an gewisse Birnensorten erinnert. Daneben besitzt der Geruch jedoch auch Anklänge an Petroleum. Der Siedepunkt liegt bei 238°—241°, doch dürfte die Bestimmung der geringen Menge vorhandener Substanz wegen auf keine grosse Genauigkeit Anspruch erheben. Der Körper wurde auch in der Kältemischung nicht fest,

sondern nur sehr dickflüssig. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt beim Erwärmen eine schöne weinrote Färbung ein. Bromwasser wird sehr leicht entfärbt. In Alkohol und Äther ist das Cumaron sehr leicht löslich, während es in Wasser untersinkt, sein spezifisches Gewicht beträgt 1,087 bei 19,4° und sein Brechungsindex 1,5690 bei 19,4°. Daraus ergiebt sich die Molekularrefraktion mit 52,44 während der berechnete Wert für die Formel $C_{12}H_{14}O$ 52,82 ist.

Analyse:

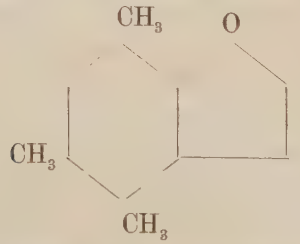
0,1216 g Substanz gaben 0,0921 g Wasser und 0,3666 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
H = 8,04 %	H = 8,42 %
C = 82,75 %.	C = 82,31 %.

Pikrat des 4-Tertiärbutylcumarons.

Auch hier liess sich ein wohl charakterisiertes Produkt nicht erhalten, wie denn überhaupt die höheren Homologen des Cumarons durch ihre Pikrate nicht mehr in gleichem Maasse ausgezeichnet sind, als dies bei den niederen Homologen der Fall ist.

3-4-6-Trimethylcumaron.



Dieses von Herrn Schmidt vermittelst Chlorzink und Eisessig erhaltene Cumaron war, wie sich herausstellte, von ihm nicht in reinem Zustande erhalten worden,

denn eine Probe erwies sich als teilweise in Alkali löslich, mithin als phenolhaltig. Ich suchte es nun ebenfalls vermittelst Destillation des Polymeren zu gewinnen und erhielt ich auf dem üblichen Wege neben 1 g Pseudocumenol aus 10 g des krystallisierten 3fach molekularen Polymeren $1^1/_2$ g Trimetylcumaron. Dasselbe wurde auch bei längerem Stehen in der Kältemischung nicht fest und siedet bei 236—238 °. Doch war die Menge der Substanz eine sehr geringe, so dass der Siedepunkt wohl noch etwas höher liegt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Michaelis und besonders Herrn Privatdocent Dr. Stoermer, für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im April 1899.